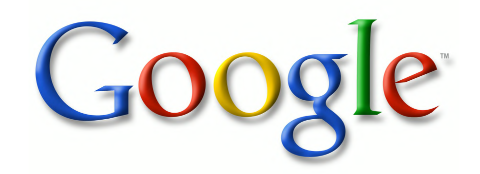
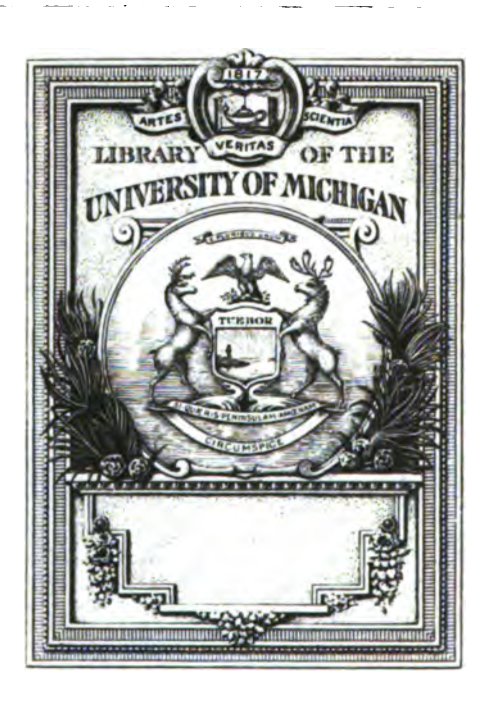
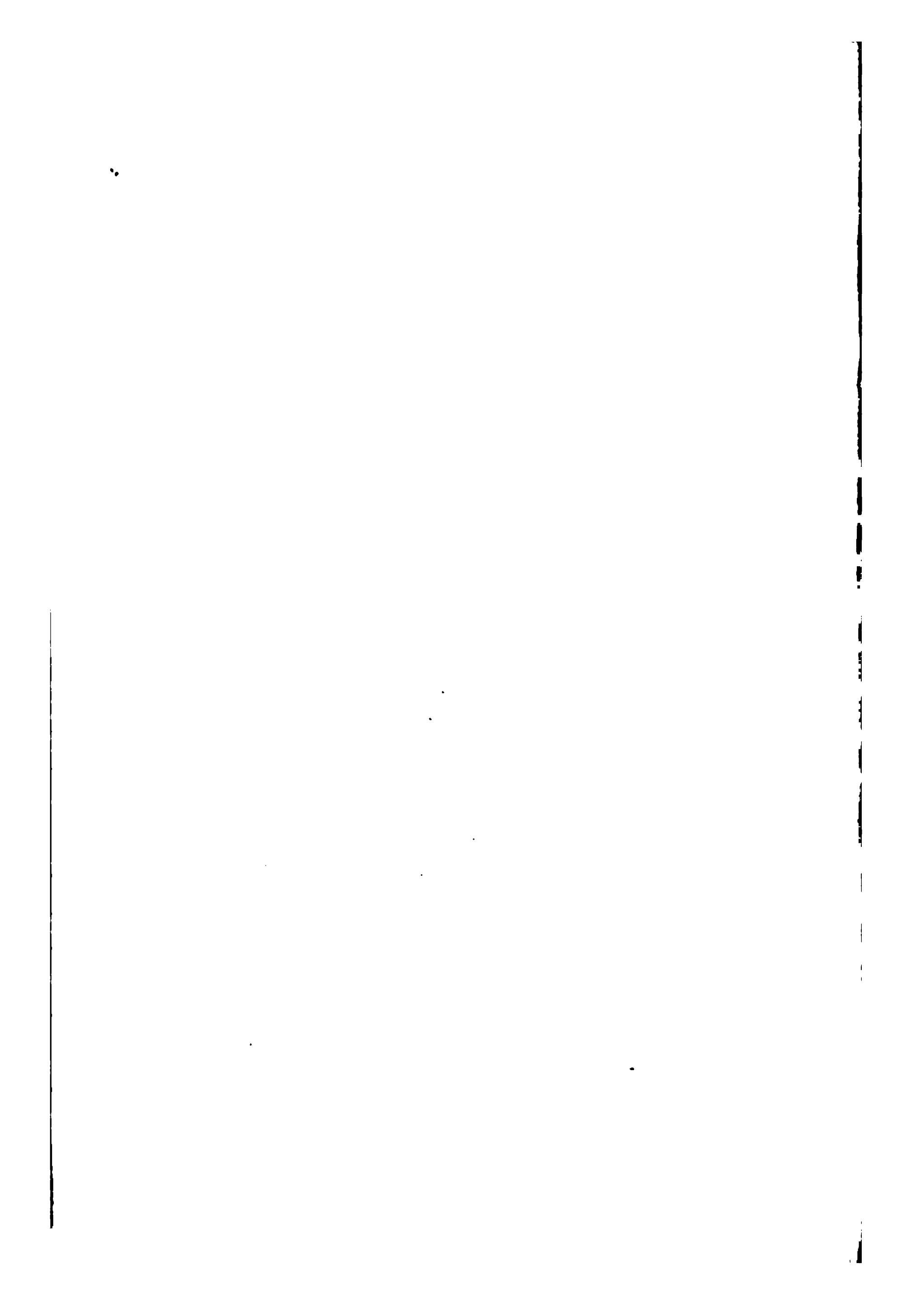





1817
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE

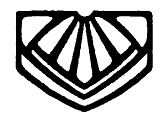


Prinzipien der Chemie

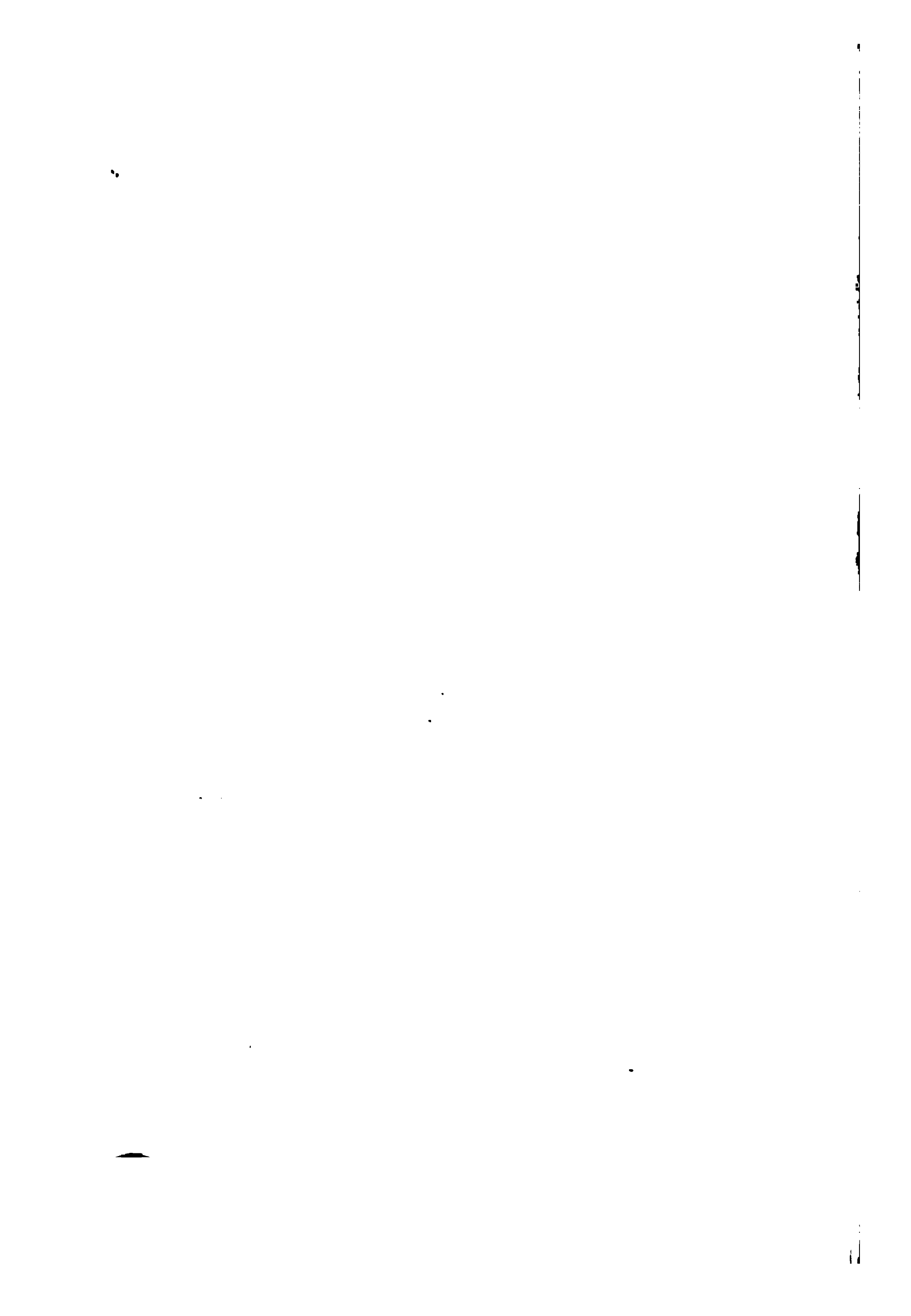
Eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher

von

Wilhelm Ostwald



Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1907

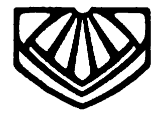


Prinzipien der Chemie

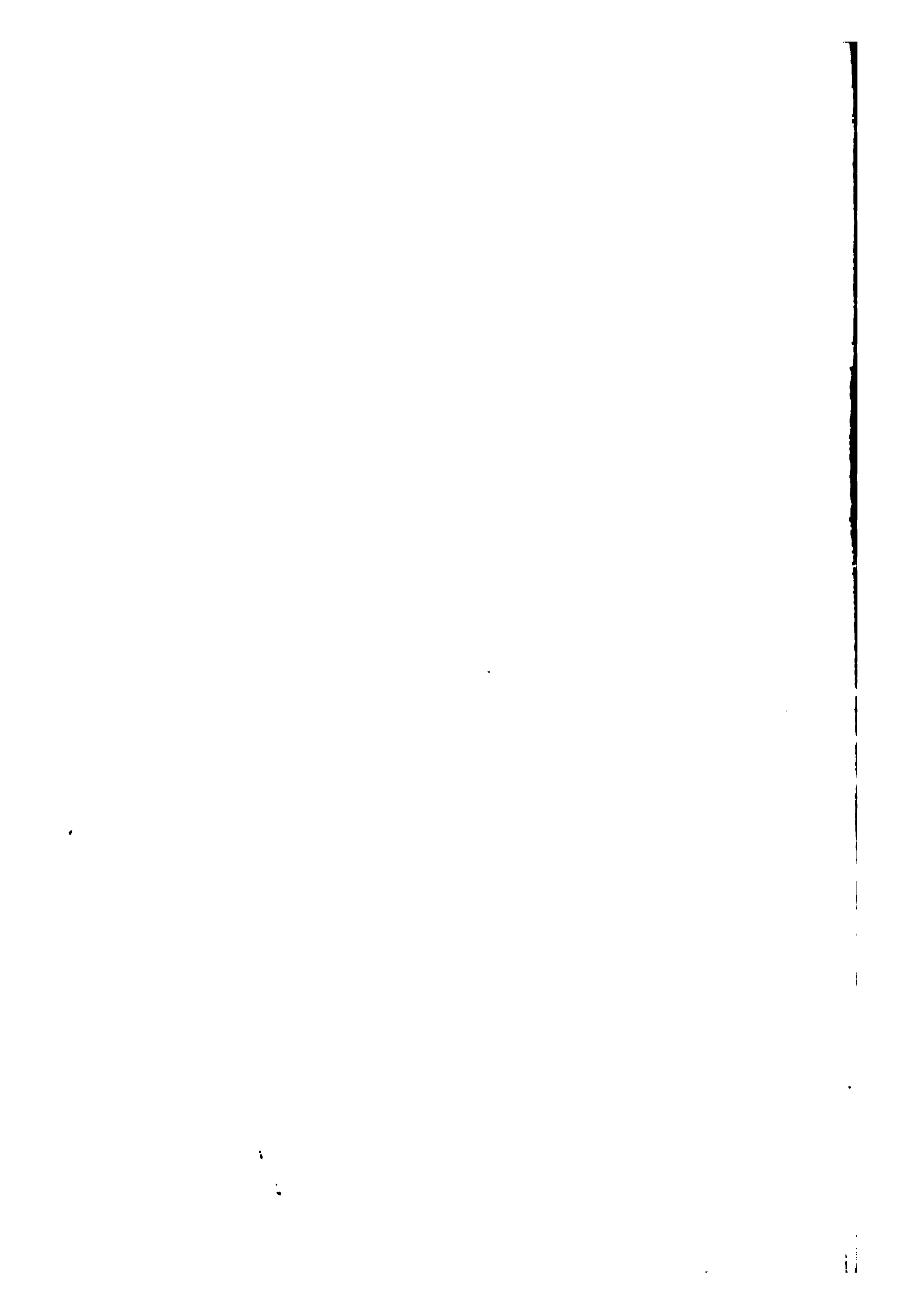
Eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher

von

Wilhelm Ostwald



Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1907



Vorwort

Neben der Aufgabe, durch neue Tatsachen und Erfahrungen das äußere Gebiet zu bereichern, hat jede Wissenschaft die nicht minder wichtige, wenn auch nicht so in die Augen fallende Aufgabe, die bereits bekannten Tatsachen in gegenseitige Beziehung und Ordnung zu setzen. Je schneller die Fortschritte der ersten Art gewesen sind, um so nötiger werden solche der zweiten Art, da sie das einzige Mittel darstellen, über die Mannigfaltigkeit der Einzelheiten Herr zu werden und die Gesamtheit der Wissenschaft für Forschung und Lehre handhaben zu können.

Die ungewöhnlich schnelle Entwicklung der Chemie nach der experimentellen Seite hat die auf die Methodik bezüglichen Arbeiten einigermaßen in den Hintergrund treten lassen. Allerdings sind sie niemals ganz verschwunden gewesen; betrachtet man aber das Schicksal der vielen und mannigfaltigen Versuche theoretischer Neugestaltung, die in den letzten Jahren und Jahrzehnten namentlich im Gebiete der organischen Chemie zutage getreten sind, so kann man

nicht verkennen, daß die meisten vom Bedürfnisse des Tages geboren, auch nur eine ephemere Dauer gehabt haben. Ich kann die Ursache dieser unbefriedigenden Ergebnisse in den an sich so notwendigen und berechtigten Verallgemeinerungsbestrebungen nur in dem grundsätzlichen Fehler fast aller dieser Ansätze sehen, daß sie durch den Gebrauch hypothetischer Bilder, die ad hoc für die zu erklärende Erscheinung gestaltet werden, von vornherein den richtigen Weg verfehlen.

Dieser richtige Weg wird uns durch die anderen Wissenschaften gewiesen, welche älter und einfacher als die Chemie sind, und daher auch früher die erforderliche Reife erlangt haben. Die Mathematik, die Geometrie, die Mechanik haben schon vor vielen Jahren begonnen, ihren Grundlagen eine ganz besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden und jede von ihnen hat erhebliche und folgenreiche Ergebnisse durch die Aufdeckung und Klarlegung der Fundamente erzielt, auf denen das Gebäude der Wissenschaft ruht. In den letzten Jahren sind, dem philosophischen Zuge unserer Zeit entsprechend, diese Bestrebungen mit erneutem Eifer aufgenommen worden und bilden einen wichtigen und fruchtbaren Anteil der gegenwärtigen wissenschaftlichen Arbeit. Diese Forschungen haben die Aufdeckung der letzten Wahrheiten und ihrer Zusammenhänge zum Zweck, die aller weiteren Forschung zugrunde liegen, und der eingehaltene Weg besteht nicht in der Aufstellung von Analogien und Hypothesen, sondern

in der gedanklichen Analyse der Begriffe und dem Aufweisen der allgemeinsten Tatsachen der Erfahrung, aus denen sie abgeleitet sind.

In der Chemie ist derartige Arbeit nur gelegentlich und in geringem Umfang getan worden. Vereinsamt arbeitet seit Jahrzehnten ein selbstständiger Denker wie Franz Wald an solchen Aufgaben und nur langsam bricht sich das Verständnis für die fundamentale Beschaffenheit dieser Forschungen Bahn. Vor drei Jahren habe ich in meiner Faraday-Vorlesung versucht, den Fachgenossen dieses Arbeitsgebiet näher zu bringen; doch war der Erfolg nicht ermutigend, denn die wenigen, meist widersprechenden Äußerungen, welche sich darüber hören ließen, bezeugten durch die Mißverständnisse, auf denen sie beruhten, wie ungeläufig die gesamte Denkweise auch hervorragenden Chemikern war. Doch weiß ich aus Erfahrung, daß auch in scheinbar hoffnungslosen derartigen Fällen geduldiges Weiterarbeiten Wunder tut, und ich glaube im vorliegenden Falle annehmen zu dürfen, daß inzwischen die Zeit für diese Sache gekommen ist.

Die vorliegende Arbeit hat somit den Zweck, die tatsächlichen Grundlagen der chemischen Wissenschaft so frei wie möglich von nicht zur Sache gehörigen Zutaten in ihrer Bedeutung und in ihrem Zusammenhange darzustellen. Sie ist in bestimmtem Sinne eine Ausführung des von mir vor längerer Zeit in der Vorrede zu meinen

„Grundlinien der Anorganischen Chemie" ausgesprochenen Gedankens, daß es möglich sei, eine Chemie ohne Bezugnahme auf die Eigenschaften individueller Stoffe in Gestalt eines rationellen wissenschaftlichen Systems auszuarbeiten. Hierzu war erforderlich, einerseits überaus elementare Dinge von neuem des Zusammenhanges wegen zu sagen, andererseits aber neue Untersuchungen durchzuführen, wo der Zusammenhang unausgefüllte Gebiete ergab. Die Schwierigkeiten einer derartigen ersten Arbeit sind mir bei ihrer Ausführung zu deutlich sichtbar geworden, als daß ich sie hätte verkennen können; sie mögen als Entschuldigung für die mancherlei Unebenheiten dienen, welche das errichtete Gebäude aufweisen wird. Die Notwendigkeit, daß früher oder später die Arbeit getan werden mußte, steht außer Zweifel, und damit ist auch die Rechtfertigung dafür gegeben, daß ich sie schlecht und recht nach bestem Vermögen zu machen versucht habe.

Neben der wissenschaftlichen Bedeutung dieser Aufgabe steht auf gleicher Höhe ihre pädagogische. Die Prinzipienfragen sind es ja, die dem Lernenden auf jeder Stufe zuerst entgegentreten und deren oft unbewußte Auffassung hernach die geistige Charakteristik des entwickelten Chemikers bestimmt. Diese Erwägung gab den Grund für die Wahl des Untertitels. Ich meine nicht, daß der jugendliche Anfänger zuerst den ganzen Inhalt meines Buches sich aneignen soll,

bevor er Sauerstoff oder Chlor als chemische Individuen kennen lernt; ich bin vielmehr nach wie vor der Meinung, daß die genaue persönliche Bekanntschaft mit einer nicht allzu kleinen Zahl wichtiger und charakteristischer Stoffe die Grundlage alles chemischen Unterrichts sein und bleiben muß. Wenn aber ein solches Anschauungsmaterial gewonnen ist, so wird es dem Schüler nur nützlich sein können, die großen Zusammenhänge, durch welche alle diese Einzelheiten zu einer Einheit verbunden sind, einmal befreit von allem Zufälligen in ihren einfachen und großen Linien zu überblicken.

Dem Lehrer aber soll das Buch eine Anleitung geben, wie er diese Allgemeinheiten zu fassen und in seinen Unterricht in Experimentalchemie zu verweben hat. Die Allgemeinheiten bilden den Grundbaß der chemischen Symphonie, deren einzelnen Stimmen er nach Bedürfnis und Neigung gestalten mag. Oder, um ein anderes Bild zu gebrauchen, sie bilden das Knochengerüst des chemischen Körpers, das er unter der Umkleidung durch die chemischen Einzelheiten immer erkennen lassen muß, wenn er seinen Unterricht zu einem wirklichen Kunstwerk gestalten will.

In zwei Büchern (Grundlagen der Anorganischen Chemie und Schule der Chemie) habe ich praktisch zu zeigen versucht, wie man diese Aufgabe lösen kann. Ich habe schon damals ausgesprochen, und glaube es durch das vorliegende Buch noch

eindringlicher zu zeigen, daß man sich beliebig viele gleichgute Lösungen vorstellen kann. Diese „Prinzipien“ mögen dazu beitragen, jedem Lehrer die Auffindung seiner persönlichen Lösung zu erleichtern.

Gross-Bothen, September 1907.

W. Ostwald.

Inhaltsverzeichnis.

I. Kapitel.

II. Kapitel.

V. Kapitel.

IX. Kapitel.

X. Kapitel.

XI. Kapitel.

Corrigenda.

Seite	11,	Zeile	15 v. u.	lies Masse	statt	Maße.
„	40,	„	7 „ o. „	$v = aVt$	„	$v = aV/t$.
„	40,	„	9 „ „ „	$v = -zVp$	„	$v = -zV/p$.
„	40,	„	11 „ „ „	$t/p = -z/a$	„	$p/t = -z/a$.
„	59,	„	11 „ „	einzufügen „ist“		nach Flüssigkeiten.
„	69,	„	12 „ u.	lies Benutzung	statt	Benutung.
„	82,	„	9 „ o. „	man	„	mann.
„	102,	„	15 „ „ „	denn	„	den.
„	115,	„	5 „ u. „	Sie	„	Die.
„	135,	„	15 „ „ „	Jeder Weg führt	„	Jeder führt Weg.
„	140,	„	1 „ o. „	klein	„	klen.
„	140,	„	2 „ „ „	nachweisen	„	nahhweisen.
„	144,	„	8 „ „ „	-5 bis -10°	„	$-5 - 10^{\circ}$.
„	173,	„	6 „ u. „	denn	„	den.
„	297,	„	4 „ „ „	isothermen	„	isothernen.
„	355,	„	6 „ „ „	Fig. 59	„	Fig. 58.
„	355,	„	1 „ „ „	Fig. 60	„	Fig. 59.
„	422,	„	15 „ o.	zu streichen „der“.		
„	435,	„	6 „ u.	einzufügen „der“		nach zu.

Erstes Kapitel.

Körper, Stoffe und Eigenschaften.

Körper. Die Chemie gehört zu den anorganischen Naturwissenschaften. Demgemäß beschäftigt sie sich mit den unbelebten Gegenständen der Außenwelt oder den unbelebten Körpern.

Körper nennen wir solche Teile oder Gebiete des Raumes, die sich in bestimmter Weise anders verhalten als ihre Umgebung. Unter Verhalten verstehen wir zunächst die Eindrücke, welche unsere Sinnesorgane erfahren. Neben den unmittelbaren Erfahrungen durch unsere Sinne benutzen wir mittelbare, indem wir das gegenseitige Verhalten verschiedener Körper zueinander beobachten; doch beruhen alle Aussagen, die wir hierüber machen können, ihrerseits auf unmittelbaren Sinneswahrnehmungen an den beteiligten Körpern.

Der Begriff des Körpers ist dadurch entstanden, daß gewisse Eigenschaften gemeinsam in demselben Raume angetroffen werden, und auch bei räumlichen Veränderungen des Gebildes

beieinander bleiben. So erkenne ich den Körper, welchen ich eine Flasche nenne, zunächst an der Art, wie das Licht von einem gewissen Orte aus in mein Auge gelangt. Dann kann ich mich überzeugen, daß an dem gleichen Orte mein Tastgefühl ganz bestimmte Beeinflussungen erfährt, welche sich räumlich mit den Lichteindrücken in Übereinstimmung erweisen. Ferner finde ich, daß ich, um eine Veränderung in der Lage des mit diesen Eigenschaften behafteten Raumgebietes zu seiner Umgebung hervorzubringen, eine gewisse Arbeit zu leisten habe; ich nenne die Flasche deshalb schwer. Leiste ich diese Arbeit, so bewegen sich die genannten Eigenschaften und viele andere gleichzeitig an den neuen Ort und finden sich dort in unverändertem gegenseitigen Verhältnis wieder. Somit bringt mir die tägliche Erfahrung das räumliche Zusammenbleiben bestimmter Eigenschaften entgegen und die Summe derartiger Erfahrungen wird im Begriffe des Körpers zusammengefaßt. Derartige häufig und regelmäßig wiederholte Erfahrungen nennt man Naturgesetze. Es ist also ein Naturgesetz, daß gewisse Eigenschaften so miteinander zusammenhängen, daß sie nicht unabhängig voneinander von Ort zu Ort bewegt werden können, sondern sich stets gleichzeitig bewegen. Ein anderer Ausdruck für derartige wiederholte Erfahrungen ist der Begriff. Ein Begriff ist ein in einen kurzen Ausdruck zusammengefaßtes Naturgesetz. Dieser Ausdruck ist gewöhnlich ein

Wort oder Name, doch gibt es namentlich in der Wissenschaft auch eine Menge Zeichen anderer Art für bestimmte Begriffe; so werden wir später in den chemischen Formeln derartige Begriffszeichen kennen lernen, die keine Wörter sind.

Das Wort Körper bezeichnet den Begriff des erfahrungsmäßigen Zusammenbleibens bestimmter Eigenschaften, insbesondere Farbe, Glanz, Form, Gewicht.

Naturgesetze. Der Name Naturgesetz ist insofern nicht sehr zweckmäßig gewählt, als er einen Vergleich mit rechtlichen Gesetzen nahelegt, der zu ganz irrtümlichen Auffassungen führen kann. Ein Naturgesetz besagt, daß erfahrungsmäßig zwischen gewissen verschiedenen Erfahrungen ein Zusammenhang besteht, demzufolge sie entweder gleichzeitig oder in regelmäßiger zeitlicher Folge vorkommen. Das Naturgesetz, daß es Körper gibt, drückt demgemäß die Erfahrung aus, daß wir die Eigenschaft der Schwere immer an derselben Stelle antreffen, wo wir Glanz, Härte, eine bestimmte Gestalt usw. wahrnehmen, und daß alle diese Eigenschaften nur zusammen und gleichzeitig von Ort zu Ort bewegt werden können.

Wir haben natürlich nicht alle Fälle beobachten können, in denen ein derartiger Zusammenhang besteht, und deshalb können wir durchaus nicht mit absoluter Sicherheit sagen, daß dieser Zusammenhang stets in der Vergangenheit bestanden hat und stets in der Zukunft be-

stehen wird. Da wir aber in allen, willkürlich gewählten Fällen, in denen wir eine solche Untersuchung angestellt, den Zusammenhang angetroffen haben, so nehmen wir an, daß wir ihn auch künftig immer antreffen werden. Dieser Schluß ist schon vor sehr langer Zeit gezogen und inzwischen unzählige Male geprüft worden. Er hat sich bisher immer bestätigt, und daher besteht eine sehr große Wahrscheinlichkeit dafür, daß er sich auch künftig bestätigen wird.

Ein Naturgesetz stellt sich demnach als die Erwartung eines Zusammenhanges zwischen möglichen Erfahrungen dar; diese Erwartung ist darauf begründet, daß in allen bisher beobachteten Fällen dieser Zusammenhang sich gezeigt hat. Je häufiger die Prüfung der Erwartung mit bestätigendem Ergebnis vorgenommen worden ist, um so wahrscheinlicher ist das künftige Zutreffen der Erwartung.

Hieraus ergibt sich, daß im Begriffe des Naturgesetzes weder eine unbedingte Notwendigkeit noch ein Zwang enthalten ist; vielmehr bildet die Beobachtung von räumlich-zeitlichen Zusammenhängen verschiedener Erlebnisse die Grundlage und die darauf begründete Vorhersagung künftiger derartiger Zusammenhänge die Bedeutung der Naturgesetze. Sie haben also die Beschaffenheit von Wegweisern, die uns lehren, was zu erwarten ist, nachdem gewisse Erfahrungen gemacht worden sind, oder welche Bedingungen

wir verwirklichen müssen, damit gewisse andere Geschehnisse eintreten.

In dem letzteren Umstande, daß wir auf Grundlage der Kenntnis der Naturgesetze nicht nur künftige Ereignisse in bestimmtem Umfange voraussehen, sondern deren Eintreten sogar willkürlich bewirken können, liegt die außerordentliche Bedeutung der Naturgesetze.

Wenn es z. B. kalt im Zimmer ist, so tun wir zunächst Kohle in den Ofen. Hierdurch wird das Zimmer nicht wärmer, wohl aber, wenn wir die Kohle anzünden und verbrennen lassen. Auf Grund unserer Kenntnis des Naturgesetzes, daß Kohle sich entzünden läßt und beim Verbrennen Wärme entwickelt, wissen wir voraus, daß wir das Zimmer erwärmen können, wenn wir zunächst Kohle in den Ofen tun, und diese dann in Brand setzen. Jedesmal, wo wir dies Naturgesetz anwenden und es dadurch von neuem prüfen, finden wir es bestätigt, und so sind wir derart von seiner Zuverlässigkeit überzeugt, daß wir z. B. nicht zögern, die erforderlichen Geldsummen auszugeben, um uns Kohle für die kalte Zeit in Vorrat einzukaufen.

Willkürliche und spezifische Eigenschaften. Nicht alle Eigenschaften, die wir an einem gegebenen Körper finden, haben diese Eigentümlichkeit des dauernden Zusammenbleibens. Während wir z. B. auf keine Weise das Gewicht eines Körpers ändern können, solange wir nicht Teile von ihm entfernen oder fremde Teile zufügen, können wir seine Temperatur, seinen elek-

trischen Zustand, seine Bewegung usw. ändern. Es sind somit zwei Klassen von Eigenschaften zu unterscheiden: solche, die bei dem Körper verbleiben und deren Gesamtheit zu dem Begriffe des Körpers geführt hat, und solche, die wir willkürlich mit körperlichen Gebilden vereinigen und von ihnen trennen können. Erstere wollen wir arteigene oder spezifische Eigenschaften nennen, die anderen willkürliche. Der Unterschied zwischen beiden ist so wesentlich, daß er zu der Bildung zweier getrennter Wissenschaften Anlaß gegeben hat: mit den arteigenen oder spezifischen Eigenschaften beschäftigt sich die Chemie, während die willkürlichen Eigenschaften der Physik zugewiesen werden.

Beispielsweise können wir jeden Körper heiß oder kalt machen, wir können ihn elektrisieren, ihn mit rotem oder blauem Licht beleuchten, ihn magnetisieren usw. In allen diesen Fällen handelt es sich um willkürliche Eigenschaften, die nicht unmittelbar der Chemie angehören, wohl aber der Physik. Andererseits können wir dem Silber seine metallische Beschaffenheit, seine gute Leitung für Elektrizität und Wärme, seine Unveränderlichkeit an der Luft und in der Hitze, seine Fähigkeit, in Salpetersäure aufgelöst zu werden, einzeln nicht nehmen oder ändern. Die Betrachtung dieser Verhältnisse gehört also der Chemie an.

Da die Menge und äußere Gestalt eines Körpers zu seinen willkürlichen Eigenschaften gehören, da sie nach Belieben geändert werden

können, so betrachtet man in der Chemie die Körper ohne Rücksicht auf Menge und Form. Körper, die in solchem Sinne in bezug auf ihre spezifischen Eigenschaften betrachtet werden, nennt man Stoffe. Den Gegenstand der Chemie bilden also die Stoffe. Gleich nennt man solche Stoffe, welche übereinstimmende spezifische Eigenschaften haben.

Stoffe und Gemenge. Wenn man bestimmten Aussagen über die spezifischen Eigenschaften eines Körpers nach Art und Betrag machen will, so müssen offenbar diese Eigenschaften an allen Teilen des betrachteten Körpers ganz gleich sein, da sonst unbestimmt bleiben würde, welche von den an verschiedenen Stellen vorhandenen verschiedenen Eigenschaften man als dem Körper zugehörig bezeichnen soll.

Nun entsprechen aber keineswegs alle Körper, die wir vorfinden oder herstellen, dieser Voraussetzung. Betrachten wir beispielsweise die verschiedenartigen Steine, die wir in einem Bache finden, so gibt es unter diesen allerdings oft solche, die sich als gleichförmig in ihren Teilen erweisen, so daß jedes Stückchen, das wir abtrennen, die gleiche Farbe, Härte, Dichte usw. aufweist, wie jedes andere. Daneben gibt es aber andere Steine, welche schon durch die Verschiedenartigkeit ihrer Farbe erkennen lassen, daß sie aus verschiedenartigem Material bestehen. Bei näherer Untersuchung erweisen sich im allgemeinen die anders gefärbten Teile auch in bezug auf ihre übrigen

Eigenschaften abweichend. Körper der ersten Art nennt man gleichteilige oder homogene Körper; solche der zweiten Art heißen Gemenge.

Bei den nachfolgenden Betrachtungen beschränken wir uns zunächst ausdrücklich auf gleichteilige Körper, da nur bei solchen die spezifischen Eigenschaften bestimmt angegeben werden können. Stoffe sind also immer gleichteilige Körper.

Man sagt also beispielsweise, daß Messer, Feilen, Beile, Scheren und ähnliche Geräte alle aus gleichem Stoffe, nämlich aus Stahl bestehen, weil die spezifischen Eigenschaften aller dieser Körper, wie Härte, Glanz, Dichte, die Fähigkeit, an feuchter Luft zu rosten und viele andere bei allen diesen Körpern übereinstimmen. Für den Chemiker ist daher ein zerbrochenes Messer nicht verschieden von einem ganzen, und ein stumpfes nicht verschieden von einem scharfen, denn beide sind Stahl, während beides für den Arbeiter einen wesentlichen Unterschied ausmacht. Ueberhaupt kann ein und derselbe Gegenstand von sehr verschiedenen Wissenschaften in Betracht gezogen und untersucht werden, doch stellt jede Wissenschaft andere Fragen bezüglich des Körpers und untersucht andere Beziehungen an ihm. So kann das Messer, wenn es magnetisch ist, den Physiker interessieren, als geschichtlicher Gegenstand kann es den Altertumsforscher und den Kunstgelehrten, als Werkzeug den Kulturhistoriker usw. interessieren;

es sind aber jedesmal andere Betrachtungsweisen, die auf denselben Gegenstand angewendet werden.

Chemische Vorgänge. Allerdings können wir auch die spezifischen Eigenschaften der Stoffe ändern; dann aber ändern sich alle ihre Eigenschaften gleichzeitig, oder es verschwinden vorhandene Stoffe, während andere Stoffe mit anderen Eigenschaften erscheinen. Wenn man z. B. Silber mit Salpetersäure übergießt, so entstehen braune, unangenehm riechende Dämpfe, die vorher nicht da waren und das Silber ist nach einiger Zeit ganz verschwunden, indem eine wasserhelle Flüssigkeit nachgeblieben ist. Diese ist auch verschieden von der Salpetersäure, welche man genommen hatte, denn während diese klar bleibt, wenn man eine Lösung von Kochsalz zusetzt, entsteht in der Flüssigkeit, in welcher das Silber verschwunden war, ein weißer Niederschlag, der im Lichte sich grau färbt.

Derartige Vorgänge sind in sehr großer Zahl bekannt. Das Verbrennen der Kohle, das Rosten des Eisens, die Veränderung tierischer und pflanzlicher Stoffe an der Luft sind einzelne Beispiele dafür. Allen diesen Erscheinungen ist gemeinsam, daß gewisse Stoffe verschwinden und andere mit anderen Eigenschaften entstehen. Vorgänge, bei denen dies stattfindet, nennt man chemische Vorgänge. Um also beurteilen zu können, ob ein chemischer Vorgang eingetreten ist, muß man die Eigenschaften der Stoffe kennen, welche man genommen hat, und sie mit den

Eigenschaften der Stoffe vergleichen, die man später findet. Sind beide verschieden, so liegt ein chemischer Vorgang vor. Nicht immer sind die Aenderungen der Eigenschaften so auffallend, wie in den eben angeführten Beispielen. Dann muß man die Eigenschaften der Stoffe am Anfange und am Schlusse des Versuches genau messen, um etwaige Verschiedenheiten entdecken und beurteilen zu können.

Die Energie. Die Eigenschaften der verschiedenen Körper wurden als die Beziehungen gekennzeichnet, in welchen diese Körper unmittelbar oder mittelbar zu unseren Sinnesorganen treten können. Nun werden unsere Sinnesorgane nur durch einen einzigen allgemeinen Umstand betätigt, nämlich dadurch, daß zwischen ihnen und der Außenwelt ein Energieverkehr stattfindet. Daher können alle Eigenschaften der Körper als ihre Energiebetätigungen definiert werden.

Unter Energie versteht man Arbeit und alles, was aus Arbeit entstehen und in Arbeit umgewandelt werden kann. Für die mechanische Arbeit ist seit langer Zeit ein Gesetz der Erhaltung bekannt, nach welchem durch keinerlei mechanische Vorrichtung die Menge der Arbeit in einem geschlossenen Gebilde vermehrt werden kann. Nachdem man gelernt hat, Arbeit in Wärme, Elektrizität, Licht usw. umzuwandeln, hat es sich herausgestellt, daß auch diese neuen Dinge dem gleichen Gesetz unterliegen. Aus

einer gegebenen Menge mechanischer Arbeit kann man nur ganz bestimmte Mengen elektrischer Arbeit, Licht und dergleichen gewinnen, und wenn diese in mechanische Arbeit zurückverwandelt, erhält man letztere genau in demselben Verhältnis wieder. Man kann daher die Energie als eine Substanz auffassen, indem man unter Substanz der Bedeutung dieses Namens gemäß etwas versteht, was unter allen Umständen erhalten und bestehen bleibt. Diese Substanz kann in sehr verschiedenartige Formen umgewandelt werden, aber immer nur so, daß durch keine Umwandlung ihre Menge weder vermehrt noch vermindert werden kann.

Einige Arten Energie bleiben mit den Körpern dauernd verbunden und bedingen ihr Gewicht, ihre Maße und ihren Raum. Gewicht, Maße und Raum sind nicht selbst Energien, sondern Eigenschaften oder Faktoren entsprechender Energiearten, welche Gravitationsenergie, Bewegungs- und Volumenenergie heißen. Andere Energiearten können mit einem gegebenen Körper in Verbindung gebracht und wieder von ihm getrennt werden, wie Elektrizität, Licht, Wärme. Hieraus ergibt sich, daß die Verschiedenheit der Vorgänge, wie sie als physikalische und chemische gekennzeichnet worden sind, in erster Linie von der Beschaffenheit der beteiligten Energiearten abhängen. Aus dem Studium der chemischen Erscheinungen wird später deutlich werden, daß es auch eine besondere chemische Energie gibt,

welche mit der Masse, dem Gewichte und dem Raume in den Körpern verbunden ist, und daß gerade wegen dieser untrennbaren Verbindung, die zu dem Begriffe der Körper geführt hat, die chemischen Erscheinungen sich durchweg und nur an Körpern, d. h. mit Gewicht, Masse und Raum behafteten Gebilden, betätigen.

Durch die Beziehung auf die verschiedenen Energiearten lassen sich die anorganischen Naturwissenschaften am vollständigsten und geordnetsten übersehen. Es gibt erstens so viele verschiedene Sonderwissenschaften, als es Arten der Energie gibt. Demgemäß unterscheidet man Mechanik, Thermik, Elektrik, Magnetik, Optik (die in neuester Zeit sich zu einem Zweige der Elektrik zu entwickeln scheint) und Chemie. Dann aber gibt es weitere Wissenschaften, die von den gegenseitigen Beziehungen mehrerer Energiearten handeln. Aus den eben genannten sechs Arten lassen sich fünfzehn Paare bilden, von denen fünf mit der Chemie vereinigt sind. Demgemäß gibt es Mechanochemie, Thermochemie, Elektrochemie, Magnetochemie und Photochemie neben der reinen Chemie. Da wir ausdrücklich mechanische Energie und Wärme in ihren Beeinflussungen der chemischen Vorgänge durch Druck und Temperatur allgemein studieren wollen, so kommt für uns neben der reinen Chemie noch die Mechanochemie und die Thermochemie in Betracht. Elektro- und Photochemie werden in ihren wichtigsten Erscheinungen gelegentlich berücksichtigt werden;

eine magnetochemische Wissenschaft gibt es dagegen nur in einem sehr kleinen Umfange, weil die magnetische Energie außer zur elektrischen überhaupt nicht viel Beziehungen hat.

Systematisch wären nun noch solche Wissenschaften zu berücksichtigen, in denen drei und mehr verschiedene Energiearten miteinander durch gegenseitige Umwandlungsbeziehungen verbunden sind. Man hat sie bisher noch nicht besonders aufgestellt und entwickelt, indem man sich begnügt hat, die dazugehörigen Fälle einer der paarigen Gruppen anzuordnen. Insbesondere werden wir es beständig mit gleichzeitigen Betätigungen der chemischen, mechanischen und thermischen Energie zu tun haben.

Mechanische Eigenschaften. Raum. Der vorstehenden Einteilung gemäß werden wir uns zunächst mit den mechanischen Eigenschaften der Stoffe zu befassen haben. Von diesen sind einige allen Stoffen eigen, andere finden sich nur bei gewissen vor. Die ersten allgemeinen Eigenschaften sind Raum, Gewicht und Masse.

Zunächst sind Raum, Gewicht und Masse in solchem Sinne willkürliche Eigenschaften, als wir jeden Körper beliebig teilen können. Hierdurch teilen wir aber die Werte aller drei Eigenschaften in gleichem Verhältnisse. Denn wenn wir einen bestimmten Körper so teilen, daß beispielsweise der Raum des übriggebliebenen Stückes die Hälfte des früheren Raumes ist, so beobachten wir, daß auch sein Gewicht und

seine Masse die Hälfte der früheren Werte betragen. Es sind also zwar die absoluten Werte von Raum, Gewicht und Masse willkürlich; wenn aber einer von ihnen geändert wird, so ändern sich die anderen in gleichem Verhältnis oder proportional. Die Verhältnisse dieser Größen untereinander sind also nicht willkürlich, sondern bleiben bei einem bestimmten Stoffe konstant und bilden somit je eine spezifische Eigenschaft.

Die eben angegebenen Beziehungen sind wiederum der Ausdruck eines sehr wichtigen Naturgesetzes, d. h. einer stets wiederholten Erfahrung. Man hat diese Erfahrung in dem Begriff der Materie zusammengefaßt und nennt demgemäß das Gewicht, die Masse und den Raum die Grundeigenschaften der Materie. Eine solche Bezeichnungsweise hat keinen Nachteil, solange man sich über den erfahrungsmäßigen Ursprung dieser Aussage klar bleibt. Leider aber besteht als Überrest der unentwickelteren Anschauungen früherer Zeiten die Vorstellung, als läge in dem Begriffe der Materie noch mehr, als der Ausdruck jener Erfahrungen und ihre Zusammenfassung in ein Naturgesetz. Man betrachtet die Materie als etwas ursprünglich Gegebenes, das allen Erscheinungen zugrunde liegt und von ihnen in einem gewissen Sinne unabhängig ist. Indessen erweist sich der Begriff der Materie, wie wir eben gesehen haben, als zusammengesetzt aus den einfacheren Begriffen des Gewichtes, der Masse und des Raumes, und er ist insofern jedenfalls weniger ursprüng-

lich, als die genannten Begriffe. Das Naturgesetz des steten Zusammenvorkommens jener Eigenschaften wird bereits durch die Begriffe Körper und Stoff zum Ausdruck gebracht, so daß für die Bildung eines neuen Begriffes, der dasselbe ausdrückt, eine Notwendigkeit nicht vorliegt. Wegen der mit dem Namen Materie verknüpften unzweckmäßigen Nebenvorstellungen ist der Gebrauch dieses Wortes aber nicht nur entbehrlich, sondern auch schädlich und wir werden es deshalb nicht anwenden.

Um zu einem sachgemäßen Verständnis des eben ausgesprochenen Gesetzes zu gelangen, müssen wir uns nun darüber unterrichten, wie Gewicht, Masse und Raum bestimmt und gemessen werden.

Raum. Größen werden allgemein gemessen, indem man sie mit einer bestimmten, unveränderlichen Größe gleicher Art vergleicht, und feststellt, in welchem Verhältnis die zu messende Größe zu der unveränderlichen „Einheit" steht. Es sind somit die Einheiten von Raum, Gewicht und Masse festzustellen.

Als Einheit des Raumes dient für wissenschaftliche Zwecke das Kubikzentimeter, ccm oder cm^3. Es ist durch die Länge eines Stabes definiert, den man annähernd so groß gemacht hat, daß 10,000,000 solcher Längen vom Äquator der Erde bis zum Pol reichen würden. Diese Länge heißt ein Meter, abgekürzt m. Der hundertste Teil des Meters heißt ein Zentimenter, cm,

und ein Würfel von einem Zentimeter Seite ist die obenerwähnte Raumeinheit.

Um dem genannten Stabe eine möglichst große Unveränderlichkeit zu sichern, ist er aus Platin-Iridium, dem dauerhaftesten Metall, das man kennt, hergestellt worden, und wird mit besonderer Sorgfalt in Paris aufbewahrt. In den Hauptstädten der meisten Staaten befinden sich ähnliche Meterstäbe, deren Länge mit der des Urmeters in Paris sehr genau verglichen worden ist. Wenn daher auch durch irgendeinen Zufall der Pariser Maßstab verloren gehen sollte, so ist es doch ausgeschlossen, daß die Einheit des Meters verloren gehen könnte, namentlich da die Längen vieler anderer Gegenstände in Metermaß bekannt sind.

Jedem Körper kommt demgemäß ein bestimmter, durch eine Zahl angebbarer Wert des Raumes zu, der in Kubikzentimetern gemessen und ausgedrückt werden kann. Hat der Körper eine bestimmte geometrische Form, so kann man seinen Raum messen, indem man z. B. seine Kanten in Zentimetern mißt und nach den Formeln der Geometrie seinen Raum hieraus berechnet. In den meisten Fällen haben die Körper unregelmäßige Formen; wie man alsdann ihren Raum bestimmt, wird später angegeben werden. Der von einem Körper eingenomme Raum wird auch oft sein V o l u m genannt.

Gewicht. Unter dem Gewicht eines Körpers versteht man zunächst die Kraft, mit welcher er

zu fallen bestrebt ist. Diese Kraft ist an verschiedenen Stellen der Erde ein wenig verschieden, indem sie mit der Annäherung an den Aequator und mit der Erhebung über die Oberfläche der Erde kleiner wird. Doch ergibt die Beobachtung das allgemeine Naturgesetz, daß diese Veränderlichkeit alle Körper in gleichem Verhältnis trifft. Wenn also zwei sonst beliebig verschiedene Körper an irgendeinem Orte gleiches Gewicht haben, so weisen sie es auch an jedem anderen Orte auf. Man unterscheidet deshalb das absolute Gewicht von dem relativen oder der Gewichtsmenge. Ersteres wird durch die Kraft gemessen, die ein Körper auf seine Unterlage ausübt oder mit der er zu fallen bestrebt ist; es ist, wie angegeben, mit dem Orte veränderlich. Das relative Gewicht gibt dagegen an, wievielmal das absolute Gewicht des Körpers größer oder kleiner ist, als das eines bestimmten, ein für allemal ausgewählten Körpers, der Gewichtseinheit. Da diese Gewichtseinheit nach dem eben dargelegten Gesetze ihr absolutes Gewicht in demselben Verhältnisse mit dem Orte ändert, wie jeder andere Körper, so ist das relative Gewicht oder die Gewichtsmenge unabhängig vom Orte und für jeden bestimmten Körper eine bestimmte Zahl.

Als Grundlage für die Bestimmung der relativen Gewichte dient ein Gewichtsstück aus Platin-Iridium, welches ebenso wie das Urmeter auf-

bewahrt und durch die Herstellung von genau verglichenen Kopien gegen Verlust geschützt ist. Es heißt ein Kilogramm, abgekürzt kg, und der tausendste Teil davon dient als wissenschaftliche Gewichtseinheit und heißt ein Gramm, abgekürzt g.

Man hat das Kilogramm so gewählt und hergestellt, daß ein Würfel von Wasser im Zustande der größten Dichte (bei + 4° C), dessen Seite ein Meter groß ist, gerade tausend Kilogramm wiegt. Ein Wasserwürfel von einem Zentimeter Seite wiegt dann ein Gramm. Obwohl zu der Zeit, wo die Einheiten festgestellt werden, die Bestimmung dieses Verhältnisses bei weitem nicht so genau geschehen konnte, wie es jetzt gemessen werden kann, so hat sich doch herausgestellt, daß durch einen glücklichen Zufall das beabsichtigte Verhältnis sehr nahe richtig erreicht worden ist. Wir werden daher das relative Gewicht von einem Kubikzentimeter Wasser bei + 4° durchweg gleich einem Gramm setzen.

Da wir in der Folge fast nur von relativen Gewichten Gebrauch machen werden, so werden wir statt dieses Namens kurzweg „Gewicht" sagen, und nur in den seltenen Fällen, wo das absolute Gewicht in Frage kommt, den vollen Namen des letzteren benutzen.

Die Gewichte beliebiger Körper bestimmt man mittelst der Hebelwage, indem man den Körper auf die eine Seite bringt und auf der anderen so lange bekannte Gewichte zusammen-

stellt, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Die Summe dieser bekannten Gewichte ist dann gleich dem Gewichte des Körpers.

Da beim Wasser die Raumeinheit und die Gewichtseinheit gleich sind, d. h. beide sich an dem gleichen Wasserkörper vorfinden, so gibt die Zahl für das Gewicht einer Wassermenge in Grammen gleichzeitig ihren Raum oder ihr Volum in Kubikzentimetern an. Dies gilt genau nur für die Temperatur $+4^{\circ}$ C; wie sich dies bei anderen Temperaturen verhält, wird später angegeben werden.

Erhaltung des Gewichtes. Für das Gewicht besteht das merkwürdige und allgemeine Naturgesetz, daß es durch keinerlei Vorgänge geändert wird, die mit einem gegebenen Körper vorgenommen werden können. Ein solcher behält sein Gewicht, ob er warm oder kalt, positiv oder negativ elektrisch ist, usw. Insbesondere haben auch chemische Vorgänge keinen Einfluß auf das Gewicht, vorausgesetzt, daß keine anderen mit Gewicht ausgestatteten Stoffe zugefügt oder fortgenommen werden. Verhindert man letzteres dadurch, daß man die beteiligten Stoffe in passende Gefäße einschließt, so kann man sich durch Gewichtsbestimmungen überzeugen, daß auch bei sehr weitgehenden chemischen Veränderungen zwischen den eingeschlossenen Stoffen keine Gewichtsveränderungen eintreten.

Man bezeichnet dies Naturgesetz als das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes.

Zuweilen findet man es auch als das Gesetz von der Erhaltung der Materie bezeichnet, doch ist dies ein unwissenschaftlicher Ausdruck, da der Begriff der Materie kein genau definierter ist. (Vgl. S. 14.)

Das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes ist in neuerer Zeit einer sehr eingehenden Prüfung unterzogen worden, indem man verschiedene Stoffe, die einander chemisch verändern können, nebeneinander in Glasgefäße eingeschlossen und das Gesamtgewicht sowohl vor wie nach dem chemischen Vorgange zwischen den Stoffen bestimmt hat. Es ergab sich eine weitgehende Bestätigung des Gesetzes, indem die möglichen Aenderungen kleiner ausfielen, als ein Hunderttausendstel des Gesamtgewichtes. Indessen wurden doch sehr geringe Gewichtsänderungen beobachtet, die größer zu sein scheinen, als die möglichen Beobachtungsfehler. Sie lagen ganz vorwiegend in solchem Sinne, daß nach dem chemischen Vorgange das Gewicht kleiner war, als vorher. Falls sich dies Ergebnis allgemein bestätigen sollte, wäre zu schließen, daß das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes nicht absolut genau ist, sondern Abweichungen in solchem Sinne erkennen läßt, daß durch chemische Vorgänge das Gesamtgewicht abnimmt.

Obwohl diese Frage nur eben erst von der Wissenschaft aufgenommen und keineswegs ent-

schieden ist, sind diese Versuche doch erwähnt worden, weil sie zeigen, daß es sich bei dem Gesetze von der Erhaltung des Gewichtes keineswegs um eine sogenannte Denknotwendigkeit handelt (wie gelegentlich aus falschen theoretischen Gründen behauptet worden ist), sondern daß das Gesetz den Charakter aller Naturgesetze hat, daß es nämlich nur eine Zusammenfassung bestimmter Erfahrungen ist, und daß daher seine Geltung durch den Umfang und die Genauigkeit dieser Erfahrungen begrenzt ist. Da durch die beständige Verbesserung der Beobachtungsmethoden in der Wissenschaft der Kreis der möglichen Erfahrungen nach Umfang und Genauigkeit beständig erweitert wird, so geschieht es oft, daß Gesetze, welche für die unvollkommeneren Beobachtungsmittel einer früheren Zeit als völlig genau erschienen, sich den vollkommeneren der späteren Zeit gegenüber als mit Abweichungen behaftet erweisen. Es entsteht dann die neue Aufgabe, den Betrag und die übrigen Beziehungen dieser Abweichungen festzustellen und auch sie womöglich durch ein Gesetz auszudrücken.

Masse. Die Masse eines Körpers wird bestimmt durch sein Verhalten gegenüber bewegenden Ursachen. Zwei Massen heißen gleich, wenn sie durch gleich große Arbeit gleiche Geschwindigkeit annehmen, und die Massen ungleicher Körper werden gemessen durch die Arbeiten, die erforderlich sind, um ihnen gleiche Geschwindigkeiten zu erteilen. Beide werden proportional

gesetzt, so daß man einem Körper, der für die Erteilung einer gleichen Geschwindigkeit zehnmal mehr Arbeit erfordert, als ein Vergleichskörper, auch eine zehnmal so große Masse zuschreibt. Erfahrungsmäßig findet man immer das gleiche Verhältnis zweier gegebener Massen, welche Geschwindigkeit man auch wählt. Es besteht somit das Naturgesetz, daß die Masse unabhängig von der Geschwindigkeit ist.*)

Als Einheit der Masse dient zunächst die Masse eines Grammes Platin-Iridium. Nun hat die Erfahrung ferner das Naturgesetz ergeben, daß die Massen aller Körper zu ihren Gewichtsmengen stets genau in demselben Verhältnisse stehen, ganz unabhängig von den übrigen Eigenschaften dieser Körper. Infolgedessen ist es unnötig, die Art des Stoffes anzugeben, aus welchem die Masseneinheit hergestellt sein soll, und als Einheit der Masse ist kurz die Masse eines Grammes anzusehen.

Die eben erwähnte Tatsache, dass Masse und Gewicht bei allen Körpern in dem gleichen Verhältnisse stehen, gestattet, aus dem Gesetze von der Erhaltung des Gewichtes das Gesetz

---

*) In neuester Zeit ist die Unabhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit für solche Geschwindigkeiten zweifelhaft geworden, welche sich der Lichtgeschwindigkeit nähern. Bei Körpern im gewöhnlichen Sinne treten solche Geschwindigkeiten nicht auf und wir können daher das oben ausgesprochene Naturgesetz im Gebiete der Chemie ohne Gefahr eines meßbaren Fehlers anwenden.

von der Erhaltung der Masse abzuleiten. Denn wenn sich das Gewicht z. B. durch chemische Vorgänge nicht ändert, so kann sich auch die Masse nicht ändern, da sie aus dem Gewichte durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor erhalten wird, der durch keinen bekannten Umstand eine Aenderung erfährt. Tatsächlich läßt sich dies Gesetz von der Erhaltung der Masse auch direkt experimentell beweisen und es hat sich als ebenso genau herausgestellt, wie das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes.

Diese beiden Größen, die Masse und das Gewicht, sind aber auch die beiden einzigen Eigenschaften der Körper, welche einem strengen Erhaltungsgesetze unterliegen. Alle anderen Eigenschaften können an einem Körper innerhalb engerer oder weiterer Grenzen geändert werden. Dies gilt ebenso für die spezifischen Eigenschaften, wie für die willkürlichen; nur kann man bei den willkürlichen die Aenderung meist so weit treiben, bis der Wert der Eigenschaft Null wird, d. h. die Eigenschaft nicht mehr an dem Körper vorhanden ist, während man die arteigenen oder spezifischen Eigenschaften nur innerhalb gewisser, meist ziemlich enger Grenzen ändern kann.

Dichte und Räumigkeit. Bezeichnet man den Raum mit V, das Gewicht mit G und die Masse mit M, so kann man zwischen diesen Größen die sechs Verhältnisse V/G, V/M, G/M, G/V, M/V und M/G bilden. Alle diese Verhältnisse stellen spezifische Eigenschaften der Stoffe dar. Denn da

bei jedem Stoffe sich die drei Eigenschaften Raum, Gewicht und Masse nur so ändern lassen, daß sie einander proportional bleiben, so sind die Verhältnisse zwischen ihnen unabhängig von der willkürlichen Menge und Gestalt der Körper, also nach der oben (S. 6) gegebenen Definition spezifische Eigenschaften.

Von diesen Verhältnissen sind M/G und G/M, wie oben dargelegt wurde, bei allen Körpern gleich, unabhängig von deren sonstiger Beschaffenheit. Die Einheiten von Gewicht und Masse waren so gewählt worden, daß beide durch die gleiche Zahl ausgedrückt werden, und daher bleibt das Verhältnis M/G und ebenso G/M stets gleich Eins*). Wegen seiner Unabhängigkeit von allen sonstigen Unterschieden der Körper kann es nicht zur Kennzeichnung verschiedener Stoffe benutzt werden, und wir werden uns künftig nicht mehr damit zu beschäftigen haben.

Ferner ist $V/G = V/M$ und $G/V = M/V$, da, wie eben erinnert wurde, zufolge der Wahl der Einheiten stets $G = M$ ist.

Nun läßt sich G, das relative Gewicht, sehr viel leichter bestimmen, als die Masse, so daß man praktisch immer nur V/G und G/V mißt, auch wenn man zu irgendeinem Zwecke die Ver-

---

*) Es ist zu beachten, daß diese Gleichung nur gilt, wenn G das relative Gewicht bezeichnet. Da das absolute Gewicht mit dem Orte veränderlich ist, während die Masse sich als davon unabhängig erwiesen hat, so kann natürlich von einer Gleichheit dieser beiden Größen keine Rede sein.

hältnisse V/M oder M/V braucht. Es bleibt uns also nur die Betrachtung der beiden Verhältnisse V/G und G/V übrig.

Das Verhältnis G/V, das Gewicht geteilt durch den Raum oder das Gewicht der Raumeinheit nennt man die Dichte oder das spezifische Gewicht.

Das Verhältnis V/G, der Raum geteilt durch das Gewicht oder der Raum der Gewichtseinheit heißt die Räumigkeit oder das spezifische Volum. Beide sind reziprok, d. h. man erhält die eine, wenn man die andere in Eins dividiert. Sie drücken daher sachlich dieselbe spezifische Eigenschaft aus, nur in verschiedener Form. Gebräuchlicher ist die Dichte als Ausdruck dieser Eigenschaft, doch ist aus theoretischen Gründen die Räumigkeit vorzuziehen. Denn während das Gewicht eine unveränderliche Eigenschaft eines gegebenen Körpers ist, ändert sich sein Raum mit dem Druck und der Temperatur. Es ist aber sachgemäßer, die veränderliche Größe auf die konstante zu beziehen, also den Raum auf das Gewicht, als umgekehrt.

Da beim Wasser von 4° Raum und Gewicht durch die gleiche Zahl ausgedrückt worden, so ist deren Verhältnis immer gleich Eins. Die Dichte des Wassers von 4° ist also gleich Eins, und ebenso seine Räumigkeit.

Die verschiedenen Stoffe, welche man in der Natur findet oder künstlich herstellt, haben sehr verschiedene Dichten. Die dichtesten Stoffe er-

reichen etwa den Wert 22,5 der Dichte oder 0,0444 der Räumigkeit, während nach der anderen Seite keine Grenze bekannt ist; man kann einen gegebenen Raum mit beliebig wenig Stoff gleichförmig ausfüllen. Doch ist aus allgemeinen Gründen wahrscheinlich, daß eine solche Grenze besteht, wenn auch zur Zeit unsere Hilfsmittel noch nicht fein genug sind, um sie nachzuweisen.

Volumenergie und Druck. Während die Masse und die Gewichtsmenge der Körper durch keinen anderen Umstand Veränderungen erfährt, als durch Fortnahme oder Zufügung anderer Mengen von Körpern, verhält sich der Raum anders. Er kann durch mehrfache Einflüsse geändert werden, indem man bestimmte Energiearten mit dem Körper verbindet. Von solchen Einflüssen werden uns nur die mechanischen und die thermischen oder Wärmeeinflüsse beschäftigen.

Mechanische Energie kann in mehreren verschiedenen Formen auftreten, von denen die auf den Raum bezügliche oder die Volumenergie hier in Betracht kommt. Sie betätigt sich bei Aenderungen, die das Volum erfährt, durch den Druck und wird gemessen durch das Produkt aus Druck und Volumänderung.

So kostet es beispielsweise Arbeit, einen Fahrradreifen aufzupumpen, und zwar erfordert das Hineinpressen von einem Pumpenvoll Luft um so mehr Arbeit, je höher der Druck bereits gestiegen ist. Ebenso kostet es mehr Arbeit, einen

weiten Reifen zu gleichem Druck aufzupumpen, als einen engen, weil ersterer das größere Volum hat.

Um die Arbeit zu berechnen, ist noch die Einheit des Druckes festzustellen, da die des Volums bereits festgestellt worden ist. Gewöhnlich benutzt man als Druckeinheit die Atmosphäre. Dieser Name rührt daher, daß man als Einheit den durchschnittlichen Druck gewählt hat, welchen die Luft auf der Erdoberfläche ausübt und erfährt. Mittelst des Barometers wird dieser Druck gemessen, indem man ihn mit einer Quecksilbersäule von veränderlicher Höhe sich ins Gleichgewicht setzen läßt. Ein Barometerstand von 76 cm gilt als Normalwert und somit ist eine Atmosphäre als der Druck definiert, den eine Quecksilbersäule von 76 cm Höhe ausübt.

Grössen und Stärken. Die beiden Werte, Volum und Druck, verhalten sich verschieden in rechnerischer Beziehung. Volume kann man durch physische Zusammenfügung beliebig addieren und durch Trennung teilen, sie sind Größen im engeren Sinne, wenn man die eben angegebenen Eigenschaften der Summierbarkeit und Teilbarkeit als Kennzeichen der eigentlichen Größen ansieht. Dagegen kann man Drucke nicht durch physisches Zusammenfügen addieren und ebensowenig unmittelbar teilen. Wenn man z. B. eine Luftmasse, die unter einem bestimmten Drucke steht, ohne Aenderung ihres Gesamtraumes in zwei oder mehr Teile trennt, so bleibt in jedem dieser Teile der gleiche Druck bestehen. Ebenso erhält man durch Zusammensetzen mehrerer Körper

von gleichem Druck nicht einen entsprechend vervielfachten Druck, sondern den unveränderten. Und wenn man zwei verschiedene Drucke zusammensetzt, so erhält man einen von den übrigen Bedingungen abhängigen Mittelwert, der zwischen den beiden Drucken liegt, und nicht etwa die Summe beider Drucke.

Man unterscheidet daher von den Größen im eigentlichen Sinne, welche sich addieren lassen, Werte der zweiten Art als Stärken oder Intensitäten. Zwei gleiche Größen geben zusammengefügt die doppelte Größe, zwei gleiche Stärken geben zusammengefügt die unveränderte Stärke. Deshalb ist es beispielsweise unmöglich, durch irgendwelche räumliche Kombinationen die uns umgebende Luft, die den Druck einer Atmosphäre hat, zur Ausübung eines größeren oder kleineren Druckes zu veranlassen. Erst wenn man ihr andere Energie zuführt, sei es Wärme oder mechanische Energie in irgendeiner Gestalt, kann man ihren Druck ändern.

Hieraus ergeben sich auch wesentliche Verschiedenheiten für die Bestimmung der beiden Wertarten. Die Skala oder die Wertreihe der eigentlichen Größen erhält man sehr leicht, indem man zuerst eine Anzahl gleicher Größen oder Einheiten herstellt und dann durch Zusammenfügung zweier, dreier usw. Einheiten den zweifachen, dreifachen usw. Wert gewinnt. Eine Reihe von Stärken kann man auf solche Weise offenbar nicht erhalten, weil sich diese durch Zusammen-

fügung gleicher Werte überhaupt nicht ändern. Hier muß also ein umständlicheres Verfahren eintreten.

Zunächst ergibt die Beobachtung, daß Intensitätsgrößen, wie z. B. Drucke, verschieden sein können, indem sie sich verschieden verhalten. Man nennt die Drucke in zwei verschiedenen Räumen gleich, wenn sie sich bei gegenseitiger Berührung nicht beeinflussen. So besteht z. B. in benachbarten Gebieten der Luft im allgemeinen gleicher Druck und die Luft bleibt in Ruhe, solange dies Verhältnis ungeändert bleibt.

In anderen Fällen beeinflussen sich derartige Gebiete und dann nennt man die in ihnen herrschenden Drucke verschieden. Wenn die Luft an verschiedenen Stellen verschiedenen Druck hat, so bewegt sie sich im Sinne einer solchen Verschiedenheit. Man nennt dann den Druck an dem Orte höher, von welchem sich die Luft fortbewegt, und den Druck des Ortes, zu welchem sich die Luft bewegt, tiefer.

Hat man eine Anzahl verschiedener Drucke, so kann man jeden von ihnen mit jedem anderen auf die eben beschriebene Weise vergleichen, und es ergibt sich dann das Naturgesetz, daß man alle Drucke in eine einsinnige Reihe ordnen kann, derart, daß diese mit dem niedrigsten Druck anfängt und mit dem höchsten endet. Jeder dazwischenliegende Druck findet seine bestimmte Stelle. Das besondere Verhalten der Drucke, das

hierbei zur Geltung kommt (und das bei allen anderen Intensitäten wiederkehrt) kann auch durch das Gesetz ausgesprochen werden: wenn ein Druck höher (oder niedriger) ist, als ein zweiter, und dieser ist höher (oder niedriger) als ein dritter, so ist auch der erste höher (oder niedriger) als der dritte. Ebenso finden wir: erweist sich ein Druck als gleich einem zweiten, und dieser gleich einem dritten, so ist auch der erste gleich dem dritten.

Man wird geneigt sein, diese Sätze als „selbstverständlich" anzusehen; in der Tat sind sie uns so vertraut, daß wir einige Schwierigkeit haben, uns darauf zu besinnen, daß wir uns auch ein anderes Verhalten denken können. Doch kann man andererseits so wichtige und keineswegs naheliegende Schlüsse aus diesen Gesetzen ziehen, daß es nötig und nützlich ist, sie besonders auszusprechen.

Da die Zahlen eine ähnliche einsinnige Reihe bilden, so kann man den Drucken unter bestimmten Voraussetzungen Zahlen zuordnen, und die sie demgemäß messen. Die allgemeinste und unzweideutigste Art der Zuordnung gewinnt man mit Hilfe der Energie und dieses Verfahren soll daher beschrieben werden.

Hierfür ist zunächst festzustellen, daß die Energie eine Größe im engeren Sinne ist, denn man kann z. B. eine bestimmte Arbeits- oder Wärmemenge teilen und kann mehrere Teile der

gleichen Art Energie wieder zu einer Summe zusammensetzen. So wird die elektrische Energie, welche der Verbraucher der Leitung entnimmt, durch passende Messinstrumente gemessen und addiert, und alle Monate kommt der Beamte, der die verbrauchte Summe der elektrischen Energie abliest und eine proportionale Bezahlung einsammelt.

Nun ergibt die Erfahrung, daß sich die verschiedenen Arten Energie stets in zwei Faktoren zerlegen lassen, von denen einer die Beschaffenheit einer Größe und der andere die einer Stärke hat. Man nennt den ersten Faktor den Kapazitäts- oder Quantitätsfaktor der Energie und den anderen den Intensitätsfaktor. Um nun die Skala oder Wertreihe eines Intensitätsfaktors festzustellen, verfährt man so, daß man in ein gegebenes Gebilde gemessene Mengen Energie stufenweise derart hineinbringt, daß der Kapazitätsfaktor unverändert bleibt; die entsprechenden Intensitäten, die man hierbei beobachtet, setzt man dann den Energiemengen proportional und erhält so eine eindeutige Skala der Intensitäten.

Um eine solche Skala aufzubewahren und bestimmte Werte der Intensität wiederzuerkennen, ist ein besonderer Messapparat erforderlich. Der Sprachgebrauch hat für Intensitätsmesser zu Bezeichnungen geführt, die mit dem griechischen Worte „Meter“ (Messer) endigen; so bedeutet Thermometer einen Apparat, der die Intensität

der Wärme oder die Temperatur mißt, Elektrometer einen, der die Intensität der elektrischen Energie oder die Spannung mißt, und Manometer einen, der die Intensität der Volumenergie oder den Druck mißt. Alle Manometer beruhen darauf, daß durch den Druck eine bestimmte Arbeit geleistet wird, die von der Konstruktion abhängt, und daß die hierdurch hervorgerufene Bewegung auf irgendeine Weise leicht sichtbar gemacht wird. So enthalten die Manometer der Dampfmaschinen, die den Druck des Dampfes im Kessel angeben, eine metallene Feder, die durch den Druck gebogen wird und dabei den Zeiger betätigt. Das Quecksilbermanometer beruht darauf, daß durch den Druck eine Quecksilbersäule gehoben wird, bis sie mit dem vorhandenen Druck im Gleichgewicht steht.

Um nun nach dem oben gegebenen allgemeinen Schema für die Herstellung einer Intensitätsskala z. B. eine Druckskala herzustellen, kann man ein Manometer an einem mit Luft gefüllten Gefäße befestigen und zunächst den Druck durch Oeffnen des Gefäßes innen und außen gleich groß machen. Die entsprechende Stellung des Manometers ergibt den Anfangspunkt. Dann preßt man eine bestimmte Menge Luft in den Raum hinein; das Manometer wird steigen und man bemerkt die Stellung, die es einnimmt. Dann wird die gleiche Menge Luft zugefügt: die neue Stellung des Manometers gibt eine Druckänderung an, die doppelt so groß ist, wie die vorige. Die nächste Wieder-

holung der Lufteinführung gibt die dreifache Zunahme usw.

Ebenso kann man eine gleichstufige Skala von Drucken dadurch herstellen, daß man das Gefäß mit Wasser füllt und es mit einer senkrechten zylindrischen Röhre versieht, in welche folgeweise gleiche Wassermengen gebracht werden, die eine gleichstufige Reihe von Höhen ergeben.

In allen solchen Fällen sind die gleichen Arbeitsbeträge, welche man in den Apparat bringt, von den Intensitätswerten aus zu rechnen, die zurzeit in dem Apparat vorhanden sind. So würde beispielsweise die Arbeit zur Hebung der aufeinander folgenden Wassermengen in dem letztbeschriebenen Apparate nicht gleich sein, sondern proportional der bereits erreichten Höhe wachsen, wenn man alle Wassermengen von der untersten Höhe aus befördern wollte. Dagegen stimmt die Definition, wenn man jede weitere Wassermenge von der Höhe aus befördert denkt, welche durch die letzte Operation erreicht war. Die hier zutage tretende Besonderheit der Intensitätsgrößen ist eine sehr wichtige Eigenschaft, auf welche stets Rücksicht genommen werden muß.

Wärme und Temperatur. Neben den mechanischen Eigenschaften der Körper sind für die Chemie von besonderer Bedeutung ihre thermischen oder Wärmeeigenschaften. Die Energieart Wärme findet sich mit Raum, Gewicht und Masse in allen Körpern vor und wir müssen daher ihr Verhalten in den Hauptzügen kennen,

um die Eigenschaften der Körper sachgemäß beschreiben zu können.

Ebenso wie man einem gegebenen Körper verschiedene Mengen Volumenergie verbinden kann, je nach dem Druck, unter den man ihn bringt, so kann man auch verschiedene Mengen Wärme mit einem Körper verbinden, je nach der Temperatur, die man ihm erteilt. Die Temperatur ist die Eigenschaft der Wärme, welche angibt, wie sich verschiedene Wärmen gegeneinander verhalten; man schreibt dem Körper eine höhere Temperatur zu, der bei der Berührung mit einem anderen Wärme verliert und diesem anderen eine niedrigere. Demgemäß haben zwei Körper gleiche Temperatur, wenn sie gegenseitig sich Wärme weder entziehen noch zuführen. Man erkennt leicht, daß ganz entsprechende Beziehungen für den Druck gelten.

Ob eine Wärmebewegung geschieht oder nicht, erkennt man mittelst des Thermometers. Dieses besteht aus einem mit Quecksilber gefüllten kleinen Gefäß, das mit einer sehr engen Röhre verbunden ist, in welcher das Quecksilber einen bestimmten Stand einnimmt, der wegen der Wärmeausdehnung desselben von der Temperatur abhängt. Bringt man das Thermometer mit einem Körper in Berührung, so findet im allgemeinen ein Wärmeübergang statt und das Quecksilber steigt oder sinkt, je nachdem Wärme von dem Körper zum Thermometer übergeht oder umgekehrt. Findet keine Bewegung des Quecksilbers

mehr statt, so zeigt dies, daß beide dieselbe Temperatur haben. Da jeder Temperatur ein besonderer Stand des Quecksilbers entspricht, so kann man mittelst des Thermometers auch verschiedene Körper bezüglich ihrer Temperatur vergleichen. Um hierfür eine übereinstimmende Bezeichnung zu haben, ist folgendes in der Wissenschaft allgemein gebräuchlich geworden.

Es ist durch Versuche festgestellt worden, daß die Temperatur des schmelzenden Eises stets dieselbe ist, denn wenn man bei beliebigen Thermometern den Quecksilberstand ermittelt hat, der in schmelzendem Eise eintritt, so findet man bei der Wiederholung des Versuches, daß das Quecksilber stets auf den gleichen Punkt zurückkommt.

In gleicher Weise hat sich die Temperatur des siedenden Wassers als konstant ergeben.*)

Man bestimmt nun an einem Thermometer die beiden Punkte, an denen das Quecksilber im schmelzenden Eise und im siedenden Wasser einsteht und teilt den Zwischenraum in 100 gleiche Teile. Den Eispunkt nennt man 0°, den Siedepunkt 100° und jede zwischenliegende Temperatur entsprechend. Um kleinere Abstufungen zu be-

*) Die Siedetemperatur ist etwas mit dem Barometerstande veränderlich, hat aber bei gleichem Barometerstande stets den gleichen Wert. Da man den Einfluß kennt, den eine Aenderung des Barometerstandes ausübt, so kann man ihn in Rechnung stellen und die Siedetemperatur auf einen willkürlich festgestellten Barometerstand beziehen.

zeichnen, teilt man die Grade noch weiter in Zehntel, Hundertstel, Tausendstel usw.

Auf die Temperatur finden die gleichen Gesetze Anwendung, welche S. 30 für Drucke entwickelt worden sind.

Zeigen zwei Körper, mit dem Thermometer untersucht, gleiche Temperaturen, so findet zwischen ihnen auch kein Wärmeübergang statt, wenn man sie unmittelbar miteinander in Berührung bringt. Hieraus folgt, daß zwei Temperaturen, die einer dritten gleich sind, auch untereinander gleich sind. Dieser Satz ist ein Erfahrungssatz und er kann nicht etwa aus dem allgemeinen Satz abgeleitet werden, daß zwei Größen, die beide einer dritten gleich sind, es auch untereinander sind. Denn Temperaturen sind keine Größen, sondern sie sind Intensitäten; fügt man zwei Körper zusammen, welche gleiche Temperatur haben, so erhält man nicht etwa die doppelte Temperatur, sondern die gleiche. Es mußte also besonders festgestellt werden, daß jener allgemeine Satz, der auf Größen Anwendung findet, auch auf Temperaturen, allgemein auf Intensitäten, angewendet werden darf. Die Erfahrung hat die Berechtigung einer solchen Anwendung für alle bekannten Intensitäten erwiesen.

Zusammendrückbarkeit. Der Raum, den ein Körper einnimmt, ändert sich mit dem Drucke und der Temperatur. Er wird mit steigendem Drucke stets kleiner und den verhältnismäßigen Betrag dieser Aenderung nennt man die Zusam-

mendrückbarkeit des Körpers. Offenbar ist die Raumverminderung durch eine gegebene Druckänderung proportional dem Raume selbst, den der Körper einnimmt, denn bestimmt man für die Raumeinheit des Körpers dessen Raumverminderung, so ist sie für die n-fache Anzahl von Raumeinheiten n-mal so groß, weil die Räume sich einfach addieren. Ferner ist für geringe Aenderungen des Druckes die Raumverminderung auch dieser Aenderung proportional; ist aber durch den Druck eine große Raumänderung hervorgebracht worden, so darf man eine solche Annahme nicht machen. Denn der auf ein kleineres Volum gebrachte Körper ist nicht mehr der gleiche, wie der frühere, der den größeren Raum einnahm und man darf deshalb nicht voraussetzen, daß seine Eigenschaften unverändert geblieben sind.

Innerhalb des Gebietes, in welchem die Volumänderung der Druckänderung proportional gesetzt werden darf, gilt daher für die Zusammendrückbarkeit oder Kompressibilität folgender Ausdruck. Ist p die Aenderung des Druckes und $-v$ die des Volums, während V das ursprüngliche Volum bedeutet, so ist der Koeffizient der Kompressibilität z bestimmt durch $z = -\frac{v}{pV}$, d. h. die Zusammendrückbarkeit ergibt sich aus der beobachteten Volumänderung durch Dividieren mit dem Gesamtvolum uud der Druckänderung. Setzt man $V = 1$ und $p = 1$, so folgt $z = -v$, d. h. die Zusammendrückbarkeit ist gleich der Volumverminde-

rung, welche die Einheit des Volums durch die Einheit des Druckes erfährt.

Im übrigen ändert sich der Zahlenwert dieser Eigenschaft in sehr hohem Grade mit der Natur der betrachteten Körper und es wird später näheres über die vorhandenen Hauptfälle angegeben werden.

Wärmeausdehnung. Außer vom Druck ist der Raum noch von der Temperatur abhängig. Auch hier bildet man einen ähnlichen Ausdruck, wie bei der Zusammendrückbarkeit, indem man den Koeffizienten der Wärmeausdehnung gleich der Ausdehnung der Volumeinheit bei der Erwärmung um einen Temperaturgrad setzt. Ist also wieder V das Volum und v dessen Aenderung bei der Temperaturänderung t, so ist die Wärmeausdehnung a gegeben durch $a = \frac{v}{tV}$.

Auch hier ist die Ausdehnung v dem Gesamtvolum V unter sonst gleichen Bedingungen naturgemäß proportional; dagegen kann man dies von dem Einflusse der Temperatur nicht sagen. Auch durch die Verschiedenheit der Temperatur bekommt der Körper verschiedene Eigenschaften und es zeigt sich in den meisten Fällen, daß der Ausdehnungskoeffizient a für einen gegebenen Körper bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Werte hat. Diese Werte stehen sich um so näher, je näher die Temperaturen beieinander liegen oder sie sind stetige Funktionen der Temperatur. Dies gilt aber nur so lange, als

nicht durch den Einfluß der Temperatur sich der Körper plötzlich oder unstetig in einen anderen verwandelt, wie z. B. das Eis, wenn es beim Erwärmen in Wasser übergeht.

Einige wenige Körper dehnen sich beim Erwärmen nicht aus, sondern verkleinern ihr Volum. Doch ist dieser Fall sehr selten und die Volumzunahme mit steigender Temperatur ist durchaus die Regel.

Gestattet man dem Körper durch Einschließen in eine starre Hülle nicht, sich beim Erwärmen auszudehnen, so ändert sich der Druck, und zwar steigt er in der Regel, gemäß der Volumzunahme der meisten Körper beim Erwärmen. Man gelangt offenbar zu dem gleichen Zustande, wenn man den Körper zuerst beim anfänglichen Drucke erwärmt, und dann durch Druckvermehrung so lange sein Volum verkleinert, bis es den früheren Wert wieder angenommen hat. Hierbei macht sich der Wert der Zusammendrückbarkeit z als maßgebend geltend, und von den drei Größen: Zusammendrückbarkeit, Wärmeausdehnung und Druckänderung durch Erwärmen sind nur zwei unabhängig voneinander; die dritte ist durch die beiden anderen bestimmt.

Wir wollen nun den rechnerischen Ausdruck für diese Eigenschaft ansetzen. Dieselbe hat bisher keinen allgemein angenommenen Namen erhalten; wir wollen sie den Temperaturdruck nennen. Sie ist offenbar vom Volum selbst unabhängig, denn da dieses nach der Definition

keine Aenderung erfahren soll, so kann es auch auf den Zahlenwert der Eigenschaft keinen Einfluß haben. Dies ergibt sich auch aus der Rechnung. Hat der Körper das Volum V, so ist seine Volumvermehrung v durch die Temperaturerhöhung t gemäß der Gleichung auf S. 38 gegeben durch $v = aV/t$. Andererseits ist die Volumveränderung durch den Druck p gegeben durch $v = -zV/p$, und beide sollen nach der Definition gleich sein. Somit ist $aV/t = -zV/p$ oder $p/t = -z/a$. Nun ist aber p/t der Temperaturdruck oder die Druckänderung für konstantes Volum bei der Temperaturänderung Eins; sein Wert ist also gleich dem Verhältnis der Zusammendrückbarkeit zur Wärmeausdehnung. Man kann demgemäß eine von diesen drei Größen berechnen, wenn die beiden anderen bekannt sind.

Alle drei Größen sind wie bereits bemerkt von Druck und Temperatur abhängig. Im übrigen sind sie spezifische Eigenschaften der Stoffe, d. h. sie sind bei gleichen Stoffen gleich. Oder vielmehr, man nennt solche Stoffe gleich, bei denen diese Eigenschaften (nebst vielen anderen) gleiche Werte haben.

Zweites Kapitel.

Die Formarten.

Formarten. Neben den Eigenschaften, die allen Körpern in übereinstimmender Weise zukommen, gibt es solche, die an verschiedenen Körpern wesentlich verschieden entwickelt sind und die daher dazu dienen können, die Körper in Gruppen oder Klassen einzuteilen, je nachdem die eine oder andere dieser Eigenschaften vorhanden ist oder nicht. Die Gesamtheit dieser Stufe von Unterschieden wird durch die drei Formarten ausgedrückt, in denen die Körper erscheinen können; es gibt feste, flüssige und gasförmige Körper.

Der Name Formarten für diese Erscheinungsweisen der Körper ist dadurch gerechtfertigt, daß die Form oder Gestalt die maßgebenden Unterschiede aufweist. Während feste Körper ihre eigene, bestimmte Gestalt haben und behalten, nehmen die Flüssigkeiten Gestalten an, welche durch äussere Ursachen bedingt sind, behalten aber ein eigenes Volum bei allen diesen Gestaltsveränderungen bei. Gase endlich besitzen weder

eine bestimmte Gestalt, noch ein bestimmtes Volum; die vorhandenen Werte beider Eigenschaften werden durch die Gefäße bedingt, in denen sie sich befinden.

Mit diesen Haupteigenschaften sind andere verbunden, die nunmehr eingehender beschrieben werden sollen.

Feste Körper. Kristalle. Feste Körper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine bestimmte Gestalt haben und diese so lange behalten, bis sie durch irgendwelche Arbeit geändert wird. Diese Gestalt kann willkürlich oder zufällig sein, wie etwa die einer gläsernen Flasche oder die eines Glasbrockens, den man nach dem Zertrümmern derselben erhält. Oder die Formen können gesetzmäßig sein, wie z. B. die Würfel und würfelähnlichen Gebilde, aus denen Kochsalz besteht. Diese letzteren Formen nennt man Kristalle. Die meisten festen Körper besitzen Kristallgestalt, wenn diese auch häufig durch äußere Zufälligkeiten entstellt oder sonst schwer erkennbar ist. Je nach den Umständen können die Kristalle eines und desselben Stoffes groß oder klein sein und auch sonst vielfach verschieden aussehen. Es hat sich dabei aber die Gesetzmäßigkeit ergeben, daß bei allen Verschiedenheiten der Größe und Gestalt die Kristalle eines und desselben Stoffes immer aus Ebenen gebildet sind, die sich unter denselben Winkeln schneiden. So sind z. B. alle Kochsalzkristalle aus Ebenen gebildet, die aufeinander senkrecht stehen, so daß sie Würfel

und rechtwinkelige Parallelepipede bilden. Dadurch, daß man die Ebenen, welche die verschiedenen Kristalle desselben Stoffes begrenzen, parallel sich selbst verschoben denkt (wodurch die Winkel nicht geändert werden, unter denen sie sich gegenseitig scheiden), kann man aus jedem eine und dieselbe Gestalt (z. B. einen Würfel) erhalten, und man sagt von solchen Kristallen, daß sie dieselbe Kristallgestalt besitzen.

Die Kristallgestalt ist ebenso eine spezifische Eigenschaft der verschiedenen Körper, wie ihre Dichte und Farbe, da jeder kleinste Teil eines solchen, den man noch sehen kann, dieselbe Kristallgestalt aufweist, wie ein beliebig großer Kristall, vorausgesetzt natürlich, daß man die Gestalt nicht willkürlich verändert hat.

An früherer Stelle (S. 6) ist gesagt worden, daß die (willkürliche) Gestalt für die Kennzeichnung der Stoffe nicht in Betracht kommt, während hier die Kristallgestalt als spezifische Eigenschaft bei festen Stoffen angegeben wird. Der Widerspruch ist nur scheinbar; denn es handelt sich bei den Kristallen nicht um willkürliche Gestalten, sondern um natürliche, die sich ohne menschliches Zutun herstellen, wenn sich solche feste Körper irgendwo und irgendwie bilden. Auch ist ja betont worden, daß durch die Kristalleigenschaft die Gestalt keineswegs vollständig und eindeutig bestimmt ist, sondern nur die Tatsache, daß sie von Ebenen begrenzt ist, welche unter gewissen Winkeln gegeneinander geneigt sind.

Die gegenseitige Nähe oder Ferne dieser Ebenen und damit die Größe und Form der Kristalle können hierbei noch in mannigfaltigster Weise verschieden sein. Es ist also durch die Kristalleigenschaft nicht die Gestalt selbst bestimmt, sondern es sind nur gewisse Eigenschaften der unendlich verschiedenartigen Gestalten bestimmt, welche an einem bestimmten Stoffe auftreten können.

Man findet oft in der Natur Kristallgruppen aus demselben Stoffe, sogenannte Kristalldrusen. Vergleicht man die einzelnen Kristalle, welche eine solche Druse zusammensetzen, so findet man jeden verschieden von jedem anderen. Doch besteht wegen der Uebereinstimmung der Flächenwinkel eine Familienähnlichkeit der einzelnen Kristalle, welche dem Kristallographen ermöglicht, die „Gleichheit" der Kristallform dieser einzelnen Exemplare auf den ersten Blick zu erkennen.

Nicht alle festen Körper haben Kristallgestalt. Einige, wie Glas, Harz, geschmolzen gewesener Zucker usw. besitzen diese Eigenschaft nicht; man nennt sie daher gestaltlos oder amorph. Man erkennt sie daran, daß sich an ihnen niemals freiwillig ebene Flächen ausbilden, die sich unter bestimmten konstanten Winkeln schneiden. Ihre Begrenzungen werden meist von gekrümmten Flächen gebildet; solche entstehen auch beim Zerbrechen, während Kristalle beim Zerbrechen im allgemeinen wieder Ebenen bilden, die einigen ihrer natürlichen Begrenzungsebenen parallel sind.

Ein weiterer Unterschied ist, daß in Kristallen solche Eigenschaften, welche mit Richtungen etwas zu tun haben, verschiedene Werte an demselben Körper aufweisen, wenn man sie nach verschiedenen Richtungen mißt. So ist die Elastizität, die Härte, die Lichtbrechung, oft auch die Farbe je nach der Richtung im Kristall verschieden. Bei gestaltlosen festen Körpern tritt dies nicht ein, sie haben nach allen Richtungen gleiche Werte ihrer Eigenschaften.

Elastizität und Formenergie. Die Frage, womit die Tatsache zusammenhängt, daß die festen Körper ihre Gestalt beibehalten, beantwortet sich dahin, daß zur Veränderung ihrer Gestalt Arbeit oder mechanische Energie gehört, und daß daher, solange diese Arbeit nicht aufgewendet wird, auch die Gestalt sich nicht ändern kann. Es handelt sich also um eine besondere Art mechanischer Energie, die man Elastizität oder Formenergie nennt.

Die Arbeit, welche man anwendet, um einem festen Körper eine andere Gestalt zu geben, kann zweierlei verschiedene Schicksale haben. Entweder der Körper nimmt nach dem Aufhören der Einwirkung, z. B. nachdem man ihn gebogen hat, seine frühere Gestalt wieder an. Hierbei gibt er die aufgewendete Arbeit wieder aus, denn er kann dabei Arbeit leisten, wie z. B. eine aufgezogene Uhrfeder, die während ihrer Entspannung die Uhr treibt. Einen solchen Körper nennt man ela-

stisch: er kann Formenergie aufnehmen und wieder abgeben, und die Menge dieser Energie ist im allgemeinen proportional der Aenderung seiner ursprünglichen Gestalt. Oder der Körper behält nach dem Aufhören des mechanischen Zwanges seine neue Gestalt bei. Dann ist die aufgewendete Arbeit scheinbar verschwunden, denn er kann keine Arbeit leisten, indem er seine frühere Gestalt annimmt, vielmehr ist neue Arbeit erforderlich, um sie ihm wiederzugeben. Wir müssen gemäß dem Gesetze von der Erhaltung der Energie fragen, wo die aufgewendeten Arbeiten geblieben sind. Die Antwort ist, daß sie in Wärme übergehen; wenn man z. B. eine Stange von Zinn wiederholt an derselben Stelle krumm und wieder gerade biegt, so erwärmt sie sich ganz merklich. Solche Körper nennt man unelastisch, und die Eigenschaft, vermittelst deren sie Arbeit in Wärme verwandeln, heißt ihre innere Reibung. Die gleiche Eigenschaft werden wir hernach bei Flüssigkeiten wieder finden, nur ist sie bei festen Körpern sehr viel größer.

Bei allen festen Körpern sind beide Eigenschaften vorhanden, nur in sehr verschiedenem Verhältnis. Gewisse Metalle, wie Stahl, können große Mengen Formenergie aufnehmen, indem sie stark entstaltet werden können, ohne die Fähigkeit zu verlieren, unter Wiederannahme ihrer früheren Gestalt diese Arbeit wieder auszugeben. Andere gestatten nur sehr kleine Beträge von Formänderungen, und wenn diese überschritten

werden, tritt eine Verwandlung der Formenergie in Wärme ein. Man nennt die Grenze, welche diese beiden Gebiete voneinander scheidet, die Elastizitätsgrenze. Auch die sehr vollkommen elastischen Körper, wie Stahl, besitzen eine solche Grenze und ändern ihre Gestalt, wenn diese überschritten wird. Ebenso besitzen auch scheinbar unelastische Körper, wie Blei, innerhalb enger Grenzen Elastizität.

Oberflächenenergie. Bewirkt man die Veränderung der Gestalt noch weiter, so tritt eine neue Erscheinung ein: die Körper brechen oder reißen. Dies geschieht bei einem gegebenen Körper um so leichter, je schneller die Gestaltsänderung erfolgt. Der Vorgang ist dadurch gekennzeichnet, daß hierbei neue Oberflächen entstehen. Da diese der Sitz einer anderen Energieart, der Oberflächenenergie, sind, so kann das Zerbrechen, Zerreißen, allgemein das Zerkleinern der Körper als ein mechanischer Arbeitsaufwand bezeichnet werden, der zur Bildung von Oberflächenenergie führt. Meist wird ein mehr oder weniger erheblicher Anteil der aufgewendeten Arbeit gleichzeitig in Wärme verwandelt, und die verschiedenen Zerkleinerungsmaschinen sind um so wirksamer, je kleiner dieser letztere Anteil ist. Genaueres über die Oberflächenenergie wird bei Gelegenheit der Flüssigkeiten mitgeteilt werden. Denn da die Entstehung neuer Oberflächen bei festen Körpern immer mit Arbeiten anderer Art verbunden ist, so kann man den zur Oberflächen-

energie gehörigen Anteil sehr schwer einzeln bestimmen und untersuchen.

Volumänderung fester Körper. Der Einfluß von Druck und Temperatur auf das Volum der festen Körper ist sehr klein. Die Zusammendrückbarkeit ist so gering, daß ihr Betrag lange Zeit der Messung unzugänglich war und auch gegenwärtig nur schwierig gemessen werden kann. Etwas bedeutender ist die Wärmeausdehnung und es sind manche Erscheinungen des täglichen Lebens bekannt, die darauf beruhen, daß feste Körper bei höherer Temperatur ein größeres Volum haben, als bei niederer. So kann man einen festgeklemmten Glasstöpsel lockern, indem man den Hals der Flasche erwärmt; er dehnt sich aus, bevor die Erwärmung zum Stöpsel selbst gelangt, wird dadurch weiter, und der Stöpsel wird locker.

Die Zahlenwerte der Wärmeausdehnungskoeffizienten (S. 38) sind sehr von der Natur der festen Stoffe abhängig, ändern sich aber nicht erheblich mit der Temperatur. Die nachstehende Tabelle gibt einige solche Ausdehnungskoeffizienten, die für „gewöhnliche" Temperatur, d. h. etwa 18° gelten; sie bedeuten gemäß der Definition den Bruchteil des Volums, um den sich dieses bei der Erwärmung um einen Grad vermehrt.

Volumenausdehnung bei 18°	
Blei	0.000083
Aluminium	0.000065
Silber	0.000055
Kupfer	0.000048

Gold	0.000041
Stahl	0.000030
Platin-Iridium . . .	0.000026
Glas	0.00002 - 0.00003
Quarz, geschmolzen .	0.0000012

Von der Volumausdehnung unterscheidet man die lineare Ausdehnung; sie ist die Verlängerung, welche die Längeneinheit erfährt, wenn man die Temperatur um einen Grad erhöht. Man berechnet sie mit vollständig ausreichender Genauigkeit, indem man die Volumausdehnung durch drei dividiert.

Es gibt einige wenige feste Körper, die sich umgekehrt verhalten, indem sie bei Temperaturerhöhung ihren Raum verkleinern, doch zeigt von den bekannteren Stoffen keiner diese Eigenschaft.

Wärmeausdehnung der Kristalle. Durch die allgemeine Vergrößerung des Raumes bei der Wärmeausdehnung verlängern sich natürlich auch alle Abmessungen eines irgendwie gestalteten festen Körpers. Besteht dieser aus einem amorphen Stoffe, so erfolgen alle diese Ausdehnungen proportional den Dimensionen, so daß die Gestalten bei verschiedenen Temperaturen sich geometrisch ähnlich bleiben.

Bei den Kristallen ist dies im allgemeinen nicht mehr der Fall, indem diese nach verschiedenen Richtungen sich verschieden ausdehnen; es gibt sogar Kristalle, die sich beim Erwärmen nach gewissen Richtungen ausdehnen und nach

anderen Richtungen zusammenziehen. Doch erfolgen diese Aenderungen immer so, daß gerade Linien in den Kristallen gerade und Ebenen eben bleiben.

Stellt man aus verschiedenen Kristallen Kugeln her und ändert dann ihre Temperaturen, so bleiben nur gewisse unter ihnen Kugeln (mit etwas anderem Radius), während andere die Kugelgestalt verlieren, und in einachsige oder dreiachsige Ellipsoide übergehen. Einachsige Ellipsoide sind eiförmige oder abgeflachte Gestalten, die man erhält, indem man eine Ellipse um eine ihrer Achsen sich drehen läßt. Dreiachsige Ellipsoide entstehen, wenn die Ellipse bei der Drehung um eine ihrer Achsen nicht unverändert bleibt, sondern sich so verengt und erweitert, daß ihre Punkte nicht Kreise, sondern (ähnliche) Ellipsen beschreiben. Während also ein einachsiges Ellipsoid senkrecht zur Drehachse kreisförmige Durchschnitte ergibt, erhält man bei einem dreiachsigen gleichfalls Ellipsen.

Man unterscheidet demgemäß alle Kristalle in drei Hauptgruppen, die regulären, die einachsigen und die dreiachsigen.

In ganz gleicher Weise verhalten sich die Kristalle, wenn man ihren Raum nicht durch Erwärmung oder Abkühluug, sondern durch Aenderung des Druckes ändert. Auch in diesem Falle bleiben Kugeln entweder Kugeln, oder sie gehen in einachsige, bzw. dreiachsige Ellipsoide über. Die Zugehörigkeit der verschiedenen Kristalle zu einer dieser drei Klassen ist die gleiche, ob es

sich um Wärmeausdehnung oder Zusammendrückbarkeit handelt. Allerdings ist die letztere Eigenschaft nur wenig bekannt, da sie nur sehr kleine Werte hat.

Auch andere Eigenschaften, wie z. B. die Lichtbewegung und die Wärmeleitung zeigen ähnliche Unterschiede bei verschiedenen Kristallen. Dabei hat die Erfahrung das allgemeine Gesetz ergeben, daß bestimmte Kristalle immer in dieselbe Klasse gehören, welche von diesen Eigenschaften man auch untersuchen mag.

Flüssigkeiten. Flüssige Körper unterscheiden sich von festen dadurch, daß sie keine eigene Gestalt haben. Vielmehr nehmen sie jede Gestalt an, die ihnen durch irgendwelche äußere Ursachen erteilt wird. Gießt man eine Flüssigkeit in ein Gefäß, so wird ihre Gestalt nach unten durch die Form des Gefäßes nach oben durch die Schwere bestimmt, vermöge deren sie sich so tief wie möglich anordnet. Die Folge ist, daß sie den unteren Teil des Gefäßes vollständig ausfüllt und nach oben durch eine Ebene begrenzt wird, welche senkrecht auf der Richtung der Schwere steht.

Oberflächenenergie. In der Oberfläche einer jeden Flüssigkeit betätigt sich außerdem eine Energie, welche diese Oberfläche so klein als möglich zu machen bestrebt ist; sie heißt die Oberflächenenergie und ihre Stärke ist die Oberflächenspannung. Unter ihrer Wirkung nehmen fallende Regentropfen die Gestalt einer Kugel an,

weil die Kugel diejenige Form ist, welche die kleinste Oberfläche bei größtem Inhalte hat. Auch kleine Mengen Quecksilber gestalten sich kugelförmig, weil bei ihnen die Wirkung der Oberflächenspannung die der Schwere überwiegt; je größer die Tropfen sind, um so mehr überwiegt die Schwere und die Tropfen werden entsprechend flacher.

Wo eine Flüssigkeit an ein Gas grenzt, macht sich immer eine Oberflächenspannung in dem eben beschriebenen Sinne geltend. Grenzt sie an einen festen Körper, so können zwei verschiedenene Fälle eintreten. Entweder ist eine Oberflächenspannung in gleichem Sinne wirksam, wie gegenüber dem Gase, oder es besteht eine Oberflächenspannung von entgegengesetzter Beschaffenheit, durch welche die Oberfläche nicht möglichst klein, sondern möglichst groß zu werden bestrebt ist. In letzterem Falle sagt man, daß der feste Körper von der Flüssigkeit benetzt wird. Quecksilber auf Glas gibt ein Beispiel für den ersten, Oel auf Glas gibt eins für den zweiten Fall. Demgemäß bildet ein Tropfen Quecksilber auf Glas eine (annähernde) Kugel, während ein Tropfen Oel auf Glas zerfließt und eine möglichst große Berührungsfläche zu bilden sucht. Die meisten Flüssigkeiten und festen Körper entsprechen dem zweiten Fall, d. h. es tritt meistens zwischen festen und flüssigen Körpern Benetzung ein.

Die Benetzung bewirkt, daß die Oberfläche des benetzten festen Körpers sich verhält, als be-

stände sie aus der Flüssigkeit. Infolgedessen sucht sich diese Oberfläche gleichfalls zu verkleinern. Hierdurch wird das Aufsteigen von Flüssigkeiten in Röhren bewirkt; aus dem gleichen Grunde sind die Ränder der Flüssigkeiten dort, wo sie an die Wände der Gefäße grenzen, immer erhoben. Daher ist auch die Oberfläche benetzender Flüssigkeiten nur in der Mitte weiter Gefäße praktisch eben; in der Nähe des Randes aber bildet die Oberfläche eine nach oben hohl gekrümmte Fläche, und wenn das Gefäß nur einige Zentimeter weit oder noch enger ist, so ist die ganze Oberfläche merklich gekrümmt.

Zähigkeit. Die Bereitwilligkeit der Flüssigkeiten, jede Gestalt anzunehmen, die ihnen durch äußere Kräfte erteilt wird, ist ein Ausdruck dafür, daß es keine Arbeit kostet, die Gestalt einer Flüssigkeit zu verändern (vorausgesetzt, daß hierbei nicht Arbeiten anderer Art, z. B. gegen die Schwere geleistet werden). Dies ist die Definition einer idealen Flüssigkeit, von welcher die wirklichen alle mehr oder weniger abweichen. Tatsächlich ist ein Arbeitsaufwand erforderlich, die Teile einer Flüssigkeit gegeneinander zu verschieben, und diese Arbeit ist je nach der Art der Flüssigkeit verschieden. Beim Aether oder bei warmem Wasser ist sie verhältnismäßig klein, beim Sirup ist sie groß. Man nennt diese Eigenschaft, welche die Arbeit bei der gegenseitigen Bewegung der Teile einer Flüssigkeit mißt, die Zähigkeit oder innere Reibung der Flüssig-

keit (vgl. S. 46), sie ist bei Aether oder warmem Wasser gering, bei Sirup groß.

Wird die Zähigkeit größer und größer, so geht die Flüssigkeit in einen festen Körper über. Man kann dies z. B. am Pech beobachten, welches in der Wärme sich wie eine zähe Flüssigkeit verhält, in der Kälte aber ein glasartig spröder fester Körper ist. Ebenso ist Glas bei hoher Temperatur eine zähe Flüssigkeit und geht bei der Abkühlung aus diesem Zustande vollkommen stetig in den festen Zustand über. Die festen Körper, welche so durch stetiges Zäherwerden von Flüssigkeiten entstehen, sind immer amorph (S. 44); umgekehrt erweichen amorphe Körper beim Erwärmen und gehen stetig in Flüssigkeiten über, die zunächst noch sehr zähe sind, ihre Zähigkeit aber bei weiterer Erhöhung der Temperatur mehr und mehr verlieren.

Volum. Während die Flüssigkeiten zwar keine eigene Gestalt besitzen, besitzen sie doch einen eigenen Raum oder ein eigenes Volum. Dies ist nicht so zu verstehen, daß sie ihren Raum überhaupt nicht ändern können, sondern so, daß ihr Raum bei einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur einen bestimmten Wert hat und sich bei der Aenderung dieser Bedingungen verhältnismäßig nur sehr wenig ändert. Wenn man beispielsweise den Druck, unter dem alle Körper auf der Erdoberfläche vermöge der Last der Luft stehen, verdoppelt, so ändert sich der Raum, den das Wasser einnimmt, nur um 43 Mil-

liontel seines Betrages. Durch eine Druckvermehrung von einer Atmosphäre wird also ein Liter Wasser nur um 43 Kubikmillimeter zusammengedrückt. Dies ist eine Größe, welche nur durch feine Meßhilfsmittel sichtbar gemacht und bestimmt werden kann.

Andere Flüssigkeiten verhalten sich ähnlich dem Wasser, nur lassen sie sich meist leichter zusammendrücken. Die verschiedenen Flüssigkeiten zeigen sich in dieser Beziehung alle verschieden, so daß jede ihren eigenen Wert der Zusammendrückbarkeit oder Kompressibilität hat.

Als Maß der Zusammendrückbarkeit dient (S. 37) der Bruchteil des Gesamtraumes, um welchen sich der Raum der Flüssigkeit infolge der Vermehrung des Druckes um eine Einheit vermindert. Berechnet man die Verminderung auf die Raumeinheit, so gibt ihr Zahlenwert unmittelbar die Zusammendrückbarkeit oder den Kompressionskoeffizienten. Da als Druckeinheit die Atmosphäre benutzt wird, so ist die Zusammendrückbarkeit des Wassers gemäß der oben angegebenen Zahl gleich 0.000043. Dieser Wert ändert sich mit der Temperatur und auch mit dem Drucke.

Der Raum, den eine Flüssigkeit einnimmt, ändert sich ferner mit der Temperatur, und zwar besteht die Regel, daß der Raum um so größer wird, je höher die Temperatur steigt.

Gleiche Räume verschiedener Flüssigkeiten dehnen sich bei gleicher Erwärmung um sehr

verschiedene Beträge aus. Die Wärmeausdehnung ist daher für verschiedene Flüssigkeiten ebenso eine spezifische Eigenschaft wie die Zusammendrückung. Sie wird wie bei festen Körpern gemessen durch den Bruchteil des Raumes bei 0°, um den sich die Flüssigkeit ausdehnt, wenn die Temperatur um einen Grad gesteigert wird. Dieser Bruchteil ändert sich im allgemeinen auch mit der Temperatur, indem die Ausdehnung um so größer wird, je höher die Temperatur ist. Nur das Quecksilber dehnt sich zwischen 0° und 100° so nahe proportional den Gasen aus, auf deren Ausdehnung die Messung der Temperatur beruht, daß man dessen Ausdehnung gleichfalls als Maß der Temperatur benutzen kann. Dies geschieht mittelst der Quecksilberthermometer, die aus einem größeren mit Quecksilber gefüllten Gefäß und einer damit verbundenen feinen Röhre bestehen (S. 34). Je nachdem das Quecksilber einen größeren oder kleineren Raum infolge der Temperatur einnimmt, steht es verschieden hoch in der Röhre, und man kann aus dieser Stellung, die an einer daneben befindlichen Einteilung oder Skala abgelesen wird, auf die Temperatur schließen. Zwischen 0° und 100° vergrößert das Quecksilber sein Volum um 0.0181, sein Ausdehnungskoeffizient ist also 0.000181.

In Wirklichkeit beobachtet man im Thermometer nicht die Ausdehnung des Quecksilbers allein, sondern den Unterschied zwischen der Ausdehnung des Quecksilbers und der des gläsernen Gefäßes, in welchem es eingeschlossen ist. Da aber

die Ausdehnung des Glases viel kleiner ist, als die des Quecksilbers, so steigt dieses in der Röhre, wenn die Temperatur zunimmt. Wäre umgekehrt die Ausdehnung des Glases größer als die des Quecksilbers, so würde dieses im Thermometer mit steigender Temperatur fallen, und wären beide Ausdehnungen gleich, so würde überhaupt keine Aenderung des Standes mit der Temperatur eintreten.

Verhalten des Wassers. Von der Regel, daß mit steigender Temperatur das Volum der Flüssigkeit zunimmt, ist in einem besonders wichtigen Falle eine Ausnahme vorhanden. Das Wasser dehnt sich zwischen 0° und 4° nicht aus, sondern zieht sich zusammen. Bei 4° hat es sein kleinstes Volum und bei weiterer Erwärmung verhält es sich wie die anderen Flüssigkeiten, indem sein Volum mit steigender Temperatur beständig zunimmt. Deshalb kühlen sich Teiche und Seen im Winter, wenn die Temperatur unter Null ist, nur bis auf 4° ab, indem die durch Berührung mit der kalten Luft oder durch Strahlung an der Oberfläche abgekühlten Wassermassen auf den Boden sinken, weil sie schwerer sind, als das wärmere Wasser. Ist aber die Temperatur von 4° erreicht, so bleibt das noch mehr abgekühlte Wasser auf der Oberfläche liegen, weil es nun leichter wird, und beginnt schließlich zu gefrieren. Das entstehende Eis ist gleichfalls leichter als das flüssige Wasser und bleibt deshalb an der Oberfläche. Dies ist der Grund, weshalb im Winter die stehen-

den Gewässer nicht durch und durch gefrieren, sondern nur eine Eisschicht an der Oberfläche bilden.

Füllt man in ein thermometerähnliches Gefäß Wasser und verfolgt dessen Stand, so findet man die niedrige Stellung des Wasserfadens nicht bei 4°, sondern etwa bei 8°. Dies rührt daher, daß man in einem solchen Apparate den Unterschied zwischen der Ausdehnung der Flüssigkeit und der des Gefäßes beobachtet. Erwärmt man beispielsweise den Apparat von 4° auf 5°, so dehnt sich zwar das Wasser ein wenig aus, die Volumvermehrung des Glasgefäßes beträgt aber mehr, und deshalb sinkt der Wasserfaden in der Röhre. Erst bei 8° überwiegt die Ausdehnung des Wassers und der Wasserfaden steigt mit steigender Temperatur.

Da die Dichte und die Räumigkeit des Wassers bei vielen Messungen und Rechnungen gebraucht wird, so ist nachstehend eine Tabelle darüber mitgeteilt.

Temperatur	Räumigkeit	Dichte	Temperatur	Räumigkeit	Dichte
0°	1.000132	0.999868	8°	1.000124	0.999876
1°	1.000073	0.999927	9°	1.000192	0.999808
2°	1.000032	0.999968	10°	1.000273	0.999727
3°	1.000008	0.999992	11°	1.000368	0.999632
4°	1.000000	1.000000	12°	1.000476	0.999525
5°	1.000008	0.999992	13°	1.000596	0.999404
6°	1.000032	0.999968	14°	1.000729	0.999271
7°	1.000071	0.999929	15°	1.000874	0.999126

Temperatur	Räumigkeit	Dichte	Temperatur	Räumigkeit	Dichte
16°	1.001031	0.998970	50°	1.01207	0.98807
17°	1.001200	0.998801	60°	1.01705	0.98324
18°	1.001380	0.998622	70°	1.02270	0.97781
19°	1.001571	0.998432	80°	1.02899	0.97183
20°	1.001773	0.998230	90°	1.03590	0.95838
30°	1.00435	0.99567	100°	1.04343	0.95838
40°	1.00782	0.99224			

Messung der Dichte. Die Messuug der Dichte und Räumigkeit bei Flüssigkeiten viel leichter auszuführen, als bei festen Körpern, so daß man die letztere Bestimmung fast immer auf die erstere begründet. Dies liegt daran, daß die Flüssigkeiten die ihnen angewiesenen Räume leicht und vollständig ausfüllen und somit eine bequeme und genaue Raumbestimmung ermöglichen, welche bei festen Körpern, namentlich bei solchen mit unregelmäßiger Gestalt, sehr viel schwerer auszuführen ist.

Das einfachste Verfahren besteht darin, daß man die Flüssigkeit in ein Gefäß füllt, dessen Rauminhalt bekannt ist, und ihr Gewicht bestimmt. So erhält man für die Ausrechnung der Gleichungen $d = \frac{G}{V}$ und $v = \frac{V}{G}$ sowohl V wie G. Als Gefäß benutzt man z. B. einen Kolben mit langem Halse, an dem eine Marke angebracht ist oder dessen Inhalt durch einen gut eingeschliffenen Stopfen begrenzt ist. Hat man ein für allemal das Gewicht des leeren Kolbens, die „Tara“ und den Raum-

inhalt bestimmt, so braucht man nur das Gewicht des mit Flüssigkeit gefüllten Kolbens zu bestimmen, um die Dichte oder Räumigkeit berechnen zu können.

Den Rauminhalt erfährt man, wenn man den Kolben mit einer Flüssigkeit von bekannter Dichte füllt und deren Gewicht bestimmt; dies Gewicht, dividiert durch die Dichte, ergibt den Raum. Aus naheliegenden Gründen wählt man meist Wasser für diesen Zweck, da dessen Gewicht (wenn die Bestimmung bei 4° ausgeführt worden ist) unmittelbar den Raum angibt.

Die Arbeit wird erleichtert, wenn man den Raum des Gefäßes so wählt, daß er eine runde Zahl von Kubikzentimetern ausmacht, z. B. 1 oder 10 oder 100. Dann gibt das Gewicht des Flüssigkeitsinhaltes im ersten Falle unmittelbar die Dichte, in anderen Fällen den zehn-, bzw. hundertfachen Wert derselben.

Bei der Gewichtsbestimmung ist zu beachten, daß durch den Antrieb der Luft eine zusätzliche Kraft sich geltend macht, deren Einfluß in Rechnung gebracht werden muß.

Ein anderes, vielgebrauchtes Mittel zur Dichtebestimmung bei Flüssigkeiten besteht darin, daß man einen Schwimmkörper mit langem zylindrischen Halse in der Flüssigkeit schwimmen läßt und beobachtet, bis zu welchem Punkte er einsinkt. Nach dem Archimedischen Gesetze sinkt er so tief ein, bis die von ihm verdrängte Flüssigkeit ebnsoviel wiegt, wie er selbst. Während also

die erste Methode die Gewichte gleicher Räume zu bestimmen ermöglichte, ergibt diese Methode die Räume gleicher Gewichte. Denn die Ablesung am Halse des Schwimmers oder Aräometers ergibt den Raum, welchen die Flüssigkeit einnimmt, welche ebensoviel wiegt, wie der Schwimmer. Macht man die Einteilung auf dem Halse in Bruchteilen des Gesamtraumes des Schwimmers, so erhält man unmittelbar die Räumigkeit der Flüssigkeit, ebenso wie man nach dem ersten Verfahren unmittelbar seine Dichte erhielt.

Man kann auch das Archimedische Prinzip so benutzen, daß man die Dichte unmittelbar erhält. Zu diesem Zwecke richtet man den Schwimmer so ein, daß er in der Flüssigkeit untertaucht und somit immer gleiche Räume der Flüssigkeit verdrängt. Man bestimmt seinen Auftrieb, d. h. man bestimmt, wieviel er weniger wiegt als in der Luft. Dieser Auftrieb ist gleich dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit, deren Raum gleich dem Raum des Schwimmers ist. Hat der Schwimmer einen durch eine runde Zahl von Kubikzentimetern ausdrückbaren Raum, so ergibt der Gewichtsverlust unmittelbar oder fast unmittelbar die Dichte

Diese Bestimmung wird ausgeführt, indem man den Senkkörper an einem dünnen Faden oder Draht an eine Wage hängt und ihn erst in der Luft und dann in der Flüssigkeit wägt. Um seinen Raum zu bestimmen, wägt man ihn in Wasser; der Gewichtsverlust darin ist gleich dem

Raume, wenn man ersteren in Grammen, den letzteren in Kubikzentimetern rechnet.

Die beschriebenen Verfahren lassen sich gleichfalls anwenden, um die Dichte oder Räumigkeit fester Körper zu bestimmen. Wenn man z. B. beim ersten Verfahren den Kolben erst leer wägt, dann eine beliebige Menge des festen Körpers hineinbringt und wieder wägt, so erfährt man zunächst G, das Gewicht des festen Körpers. Füllt man dann den Kolben bis zur Marke mit Wasser und wägt von neuem, so ist die Gewichtszunahme gleich dem Gewicht der Wassermenge, welche den Raum des Kolbens ausfüllt, der von dem festen Körper nicht eingenommen wird. Zieht man dieses Gewicht von dem ganzen Gewicht des Wassers ab, das in den leeren Kolben hineingeht, so ergibt der Unterschied das Gewicht des von dem festen Körper verdrängten Wassers, welches zahlenmäßig gleich seinem Raume V ist.

Das Archimedische Prinzip wird für die Dichtebestimmung fester Körper am besten so angewendet, daß man den Körper mittelst eines Haares oder sehr feinen Drahtes an die Wage hängt und sein Gewicht in der Luft sowie nach dem Untertauchen unter Wasser bestimmt. Die erstere Zahl gibt unmittelbar G, die zweite Zahl ist gleich G minus dem Auftriebe, d. h. minus dem Gewichte des verdrängten Wassers. Zieht man daher diese zweite Zahl von der ersten ab, so ergibt sich das

Gewicht des verdrängten Wassers, welches gleich ist dem Raume V des festen Körpers. —

Flüssige Kristalle. Außer dem S. 54 geschilderten Uebergange zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern, der darauf beruht, daß die innere Reibung sehr groß wird, wobei gleichzeitig meßbare Elastizität auftritt, d. h. kleine Entstaltungen wieder hergestellt werden, nachdem die einwirkenden Kräfte aufgehört haben, gibt es noch eine andere Art des Ueberganges, die einigermaßen entgegengesetzte Beschaffenheit hat. Während nämlich jene festen Körper, die aus flüssigen durch einen stetigen Uebergang entstehen, amorph und isotrop waren, sind die Körper, um die es sich hier handelt, zwar kristallinisch, besitzen aber eine verhältnismäßig geringe innere Reibung und ebenfalls nur eine kleine oder überhaupt keine meßbare Elastizität. Sie werden also sachgemäß flüssige Kristalle und kristallinische Flüssigkeiten genannt. Ihre kristallinische Eigenschaft tritt hauptsächlich in ihren optischen Eigentümlichkeiten hervor; das Licht hat in ihnen je nach der Richtung verschiedene Geschwindigkeiten, und daraus ergeben sich besondere Eigentümlichkeiten der Lichtbrechung, die namentlich bei der Anwendung polarisierten Lichtes hervortreten. Im übrigen verhalten sie sich wie Flüssigkeiten, indem sie infolge ihrer Oberflächenspannung Tropfen bilden. Hierbei zeigen sich alle Abstufungen: die den festen Körpern am nächsten stehenden Formen bilden noch einigermaßen Kristallgestalten,

nur daß deren Kanten und Ecken infolge der weichen Beschaffenheit ihrer Masse durch die Wirkung der Oberflächenspannung abgerundet erscheinen. Bei anderen tritt diese Fähigkeit, Kristallgestalten zu bilden, nur unter günstigen Um ständen zutage, und die den Flüssigkeiten am nächsten stehenden zeigen hiervon gar nichts mehr, sondern bilden runde Tropfen.

Die flüssigen Kristalle treten verhältnismäßig selten auf; unter den vielen Tausenden verschiedener Stoffen, welche bisher bekannt geworden sind, gibt es nur einige Dutzend.

Gase. Gase unterscheiden sich von Flüssigkeiten dadurch, daß sie weder eine eigene Gestalt noch ein eigenes Volum haben. Sie erfüllen daher jeden ihnen dargebotenen Raum nicht nur teilweise wie Flüssigkeiten, sondern vollständig.

Die Ursache, welche eine gegebene Gasmenge veranlaßt, jeden dargebotenen Raum auszufüllen, nennt man ihren Druck. Der Druck ist die Intensität oder Stärke der Volumenenergie (S. 28). Bei festen und flüssigen Körpern war eine derartige Eigenschaft nicht vorhanden, weil sie ein bestimmtes Volum besitzen und daher dargebotene Räume nur soweit ausfüllen, als ihr Volum geht.

Das Boylesche Gesetz. Je größer das Volum einer gegebenen Gasmenge ist, um so geringer wird der Druck oder das Bestreben, noch größere Räume auszufüllen. Die Beziehung zwischen beiden Größen ist die denkbar einfachste; beide stehen im umgekehrten Verhältnis. Nimmt daher

das Volum auf den n-fachen Wert zu, so nimmt der Druck auf 1/n-tel des bisherigen Wertes ab. Nach dem ersten Entdecker heißt dies das Boylesche Gesetz. Bezeichnet man den Druck, gemessen in bestimmten Einheiten, mit P, so wird das Boylesche Gesetz durch die Formel ausgedrückt: $PV = K$, wo K einen konstanten Wert bezeichnet, welcher von der Menge des untersuchten Gases abhängt und ihr proportional ist.

Während also bei festen und flüssigen Körpern ihre Mengen sowohl nach Gewicht wie nach Volum angebbar sind, da beide einander proportional sind, so ist bei Gasen das Volum der Menge nur proportional, wenn der Druck der gleiche ist. Bei verschiedenen Drucken ist das Gewicht eines gegebenen Volums Gas proportional dem Drucke, d. h. in denselben Raum geht um so mehr des Gases, je größer man den Druck macht. Dies wird durch die Gleichung $PV = K$ ausgedrückt und daher kann man sich der Größe K als Maß für die Messung der Menge d. h. des Gewichtes der Gase bedienen.

Die Bedeutung der Konstanten K ergibt sich, wenn man $P = 1$ setzt, denn dann ist $V = K$. Das heißt: die Konstante K ist gleich dem Volum des Gases, wenn der Druck gleich der Druckeinheit ist. Ebenso erhält man, wenn mann $V = 1$ setzt, K als den Druck des Gases, wenn sein Volum gleich Eins ist.

Die Physiker sind übereingekommen als Einheit des Druckes den hydrostatischen Druck einer Queck-

silbersäule von 76 cm Höhe zu benutzen und diese Einheit eine Atmosphäre zu nennen, weil sie ungefähr dem mittleren Drucke der Luft auf der Erdoberfläche entspricht (S. 27). Unter solchem Drucke stehen demgemäß alle Gase. welche sich im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft befinden. Sind die Gase durch Wasser oder Quecksilber gegen die Außenluft beweglich abgeschlossen, so ist der hydrostatische Druck dieser Flüssigkeiten, wie er sich aus dem Unterschiede der Standhöhen gegen das Gas und gegen die Außenluft ergibt, in Rechnung zu bringen, und zwar ist er zuzufügen oder abzuziehen. je nachdem er den Atmosphärendruck vermehrt oder vermindert. Da die Dichte des Quecksilbers gleich 13.6 ist, so ist eine Wasserhöhe von 13.6 cm gleichwertig einer Quecksilberhöhe von 1 cm.

Der Druck der Luft, wie er durch den Barometerstand gemessen wird, ist nicht konstant, sondern verschiedenen Schwankungen unterworfen; man muß ihn also jedesmal besonders bestimmen, wenn man den Druck eines Gases messen will, welches gegen die Außenluft nicht allseitig durch feste Wände abgeschlossen ist. Hierzu dient das Barometer, welches diesen Druck gewöhnlich unmittelbar in Zentimetern Quecksilberhöhe abzulesen gestattet.

Bei der Entwicklung des Boyleschen Gesetzes ist angenommen worden, daß die Temperatur sich nicht ändern soll, über die Höhe dieser Temperatur ist aber nichts ausgesagt worden. Dies ist

ein Ausdruck des Naturgesetzes, daß das Boylesche Gesetz für jede Temperatur gilt. Allerdings ändert sich der Druck oder das Volum einer Gasmenge, wenn man ihre Temperatur ändert; für jede besondere Temperatur aber bleibt das Boylesche Gesetz in Geltung.

Das Gesetz von Gay Lussac. Es wurde eben bemerkt, daß das Volum der Gase sich auch mit der Temperatur ändert. Alle Gase ändern ihr Volum (oder wenn dies konstant gehalten wird, ihren Druck) zunehmend mit steigender Temperatur, und zwar alle Gase in gleicher Weise. Während also bei festen und flüssigen Körpern jedem Stoffe sein besonderer Ausdehnungswert zukam, so ist diese Eigenschaft bei den Gasen unabhängig von der Natur des Stoffes. Dasselbe findet bezüglich der Zusammendrückbarkeit statt; denn das Boylesche Gesetz gilt gleichfalls für alle Gase, unabhängig von ihren stofflichen Verschiedenheiten.

Wenn man also ein bestimmtes Volum irgendeines Gases bei einem bestimmten Drucke gemessen hat, während die Temperatur Null Grad oder die eines Gemenges von Eis und Wasser ist, und man erwärmt das Gas bei dem gleichen Drucke auf 100° oder die Temperatur des siedenden Wassers, so findet stets die gleiche Volumzunahme statt, welches Gas man auch diesem Versuche unterwerfen mag. Diese Zunahme beträgt 100/273 stel des Volums bei 0° oder 0.367 dieses Volums. Teilt man diesen Temperatur-

unterschied in 100 Teile, so daß jedem Teil eine gleiche Volumzunahme entspricht und nennt diese Teile Grade, so ergibt sich für jeden Grad eine Volumzunahme von 1/273 oder 0.00367 des Volums beim Eispunkt.

Der absolute Nullpunkt und die absolute Temperatur. Nun ist der Eispunkt ein willkürlich gewählter Punkt, unter welchen man mit der Temperatur weit hinuntergehen kann. Bestimmt man, daß auch unterhalb dieses Punktes die Temperaturgrade so gezählt werden sollen, daß auf jeden Grad 1/273 des Volums beim Eispunkte kommen soll, so kann man offenbar noch 273 solche Grade heruntergehen; bei —273° aber wäre das Volum des Gases gleich Null und würde bei noch tieferer Temperatur sogar negativ werden, was eine unvorstellbare Annahme ergäbe. Wie verhalten sich nun die Versuche, zu tiefen Temperaturen zu gelangen, zu dieser Annahme?

Die Antwort ist, daß es bisher nur gelungen ist, bis etwa 10° oberhalb dieser Temperatur, bei welcher das Volum der Gase gleich Null werden würde, oder bis 263° unterhalb des Eispunktes zu gelangen, und daß jeder weitere Schritt nach unten außerordentlich große Schwierigkeiten macht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß man in der Tat keine tieferen Temperaturen erreichen wird und daher die Temperaturzählung von diesem 273° unter dem Eispunkte gelegenen Punkte anfangen darf, ohne daß man zu erwarten braucht, daß künftig negative Temperaturen vorkommen werden. Setzt

man diese Temperatur von —273° C gleich Null, wobei man die Zählung zum Unterschiede von der gewöhnlichen die **absolute** nennt, und benutzt im übrigen die gleichen Grade, so würde man am Eispunkte 273 solche Grade haben und am Siedepunkte des Wassers 373. Man erhält mit anderen Worten absolute Grade, wenn man zu den gewöhnlichen oder Celsiusgraden je 273 hinzuzählt, oder in Formeln $T^0 = t^0 + 273$. Hierbei bedeutet T^0 absolute und t^0 Celsiusgrade. Auch bezeichnet man absolute Temperaturen durch ein zugefügtes *A* und Celsiustemperaturen durch ein *C*.

Diese Zählung hat große wissenschaftliche Vorzüge, auf die hier noch nicht eingegangen werden kann. Nur einer derselben soll zur Sprache kommen, nämlich die größere Einfachheit, welche der Ausdruck für das Verhalten der Gase gegen Aenderungen der Temperatur durch die Benutung dieser Zählung erhält.

Nennt man V_o das Volum des Gases bei dem Eispunkte und V_t das Volum bei der Temperatur t^0 *C*, so ist letzteres um $t/273$ des Volums bei 0° *C* größer, als dieses. In Formeln haben wir $V_t = V_o + V_o\, t/273$ oder $V_t = V_o\ (1 + t/273)$. Zählen wir aber die Temperatur von dem Punkte ab, wo das Volum des Gases Null sein würde, so ist das Volum einfach proportional der Anzahl der Temperaturgrade oder der absoluten Temperatur. In Formeln haben wir $V_T = rT$, wo V_T das

Volum bei der absoluten Temperatur T und r das bei der absoluten Temperatur Eins ist.

Da eben angegeben worden ist, daß diese letztere Temperatur, die 273° unter dem Eispunkte liegt, noch nicht erreicht worden ist, so muß gefragt werden, wie man r bestimmt. Die Antwort ergibt sich aus der Umformung der Gleichung $V_T = rT$ in $r = V_T/T$. Man beobachtet einfach das Volum bei irgend einer Temperatur T^0 und dividiert es durch den Wert dieser Temperatur in absoluter Zählung. Hat man es z. B. beim Eispunkte beobachtet, so hat man mit der absoluten Temperatur des Eispunktes oder mit 273 zu dividieren.

Hierdurch gewinnt der Ausdruck des Einflusses der Temperatur auf das Volum eine Gestalt, welche ähnlich der für den Einfluß des Druckes ist, denn man erhält für jede Temperatur den Ausdruck $V/T = r$, wo r wieder eine Konstante ist. Wie dort (S. 65) die Konstante das Volum bei dem Drucke Eins bezeichnete, so bezeichnet hier die Konstante das Volum bei der Temperatur Eins. Haben wir also eine Gasmenge bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2, so gelten die Gleichungen $r = V_1/T_1$ und $r = V_2/T_2$. Hieraus folgt $V_1/T_1 = V_2/T_2$ oder $V_1/V_2 = T_1/T_2$, d. h. die Volume einer Gasmenge verhalten sich bei verschiedenen Temperaturen (gleichen Druck vorausgesetzt) wie diese Temperaturen in absoluter Zählung.

Bei den eben durchgeführten Betrachtungen haben wir angenommen, daß der Druck beliebig sein kann, wenn er nur unverändert bleibt, d. h. wir haben vorausgesetzt, daß man immer die gleiche Volumänderung für eine gegebene Temperaturänderung erhält, bei welchem Drucke man auch den Versuch ausführen mag. Diese Annahme ist richtig, wie nicht nur der Versuch erweist, sondern auch die nachfolgende Betrachtung. Gesetzt wir haben die Ausdehnung für den Druck Eins bestimmt. Wenn wir nun bei beiden Temperaturen den Druck verdoppeln, so wird nach dem Boyleschen Gesetze das Volum jedesmal die Hälfte des früheren Volums sein. Das Verhältnis beider Volume bleibt daher dasselbe, denn wenn man beide Glieder eines Verhältnisses mit dem gleichen Faktor multipliziert, so wird das Verhältnis nicht geändert. Das Ausdehnungsgesetz bezieht sich aber auf das Verhältnis der Volume bei den verschiedenen Temperaturen und nicht etwa deren absoluten Wert.

Die Gasgleichung. Es muß nun noch die letzte Frage beantwortet werden, wie sich das Volum eines Gases ändert, wenn man sowohl die Temperatur wie auch den Druck sich ändern läßt.

Wir gehen von der Formel für konstante Temperatur (S. 65) $PV = K$ aus, in welcher K das Volum bei dem Drucke einer Atmosphäre bedeutet. Die Formel gilt für jede Temperatur, denn das Boylesche Gesetz ist unabhängig von der Temperatur. Diese Temperatur sei T; dann

ist K das Volum bei dem Drucke Eins und der Temperatur T. Für dieses Volum gilt aber nach S. 70 die Gleichung $K = rT$ und setzt man dies in die vorige Gleichung, so gelangt man zu dem Ausdrucke $PV = rT$. Hier bedeutet P, V und T jeden beliebigen Wert von Druck, Volum und Temperatur, während r das Volum bei der Temperatur Eins und dem Drucke Eins bedeutet; erstere Werte sind also beliebig veränderlich, während der letzte konstant ist, wenn die Gasmenge gegeben ist. Es ist also r ein Maß für die Menge des Gases, welches für jeden Druck und jede Temperatur gilt, $r = PV/T$.

Die Gleichung $PV = rT$ heißt die Gasgleichung und ist von sehr großer Bedeutung in der Physik wie in der Chemie.

Drittes Kapitel.

Gemenge, Lösungen und reine Stoffe.

Die Stoffarten. Wenn wir die festen Körper, die wir entweder in der Natur finden oder künstlich herstellen, in bezug auf ihre spezifischen Eigenschaften ordnen, so finden wir folgende Tatsache. Es giebt immer eine große Anzahl verschiedener Körper, welche die gleichen spezifischen Eigenschaften besitzen. Viele Körper lassen sich daher in Klassen ordnen, derart, daß in jeder Klasse alle Körper gleiche spezifische Eigenschaften haben, oder aus gleichem Stoffe bestehen. Es gibt also viel weniger verschiedene Stoffe, als es verschiedene Körper gibt.

Die Möglichkeit, solche Unterschiede zu machen, beruht, wie erwähnt, auf der Verschiedenheit der spezifischen Eigenschaften. Wir werden daher diese Eigenschaften näher betrachten und müssen zunächst die folgende Frage aufwerfen. Nehmen wir an, wir stellen verschiedene Körper zusammen, welche eine bestimmte spezifische Eigenschaft in gleicher Weise besitzen. Werden

dann nicht die anderen Eigenschaften verschieden sein, so daß man ganz verschiedene Einteilungen bekommt, je nach der Eigenschaft die man zur Einteilung benutzt?

(Die Antwort auf diese Frage läßt sich vorausnehmen.) Da wir im allgemeinen über den Stoff, aus welchem verschiedene Körper bestehen, eindeutige Auskunft geben können, so muß es auch eine eindeutige Einteilung der Körper nach ihren spezifischen Eigenschaften geben. Wie dies (zustande kommt, soll nun genauer erörtert werden.) An gewissen Eigenschaften können wir nur grobe Unterschiede bei unmittelbarer Betrachtung erkennen; so gibt es z. B. eine sehr große Anzahl verschiedenartiger Körper, die alle weiß sind, im übrigen aber sehr verschiedene Eigenschaften haben. Hier ist also eine spezifische Eigenschaft, die weiße Farbe, gleich, während alle anderen verschieden sein können. Nun aber hängt die weiße Farbe mit gewissen optischen Eigenschaften, insbesondere der Lichtbrechung zusammen; bestimmt man die Lichtbrechung dieser verschiedenen weißen Körper, so erweist sie sich im allgemeinen verschieden. Teilt man jetzt die Körper nach ihrer Lichtbrechung ein, so findet man, daß solche Körper, welche gleiche Lichtbrechung besitzen, auch in allen anderen Eigenschaften übereinstimmen.

Noch sicherer geht man, wenn man mehrere Eigenschaften untersucht. Dann kann man den allgemeinen Satz aussprechen: wenn bei zwei

Körpern einige spezifische Eigenschaften übereinstimmen, dann erweisen sich auch alle anderen spezifischen Eigenschaften übereinstimmend. Man erhält also die gleiche Einteilung der Körper in Klassen, welche Eigenschaften man auch für diesen Zweck benutzen mag.

Daß die Körper, welche wir in der Natur vorfinden oder künstlich erzeugen, wirklich diese besondere Eigentümlichkeit aufweisen, ergibt sich aus sehr mannigfaltigen Erfahrungen. Es ist also ein Naturgesetz, daß die Körper in gewisse Klassen zerfallen, derart, daß in jeder Klasse alle spezifischen Eigenschaften gleich sind, woher oder wie man diese Körper auch erhalten haben mag. In jeder anderen Klasse findet man andere Werte der Eigenschaften miteinander vereinigt.

Die Körper verhalten sich in dieser Beziehung ähnlich wie die Pflanzen und Tiere. Auch diese kann man in Klassen ordnen, so daß die Eigenschaften aller zu einer Klasse gehörenden Einzelwesen übereinstimmen und von Klasse zu Klasse verschieden sind.

Ebenso wie die verschiedenen Klassen der Pflanzen und Tiere von einander dadurch unterschieden werden, daß man ihre Eigenschaften untersucht und bestimmt, so kann man die Klassen der verschiedenen Körper gemäß ihren Eigenschaften kennzeichnen. Zu diesem Zwecke müssten alle Eigenschaften aller Körper bestimmt werden. Dies ist offenbar eine unlösbare Aufgabe. Sie

wird aber in ebensolcher Weise erleichtert, wie dies bei Pflanzen und Tieren geschieht. Hat man z. B. einige Pappeln oder Raben auf ihre Eigenschaften untersucht, so darf man schließen, daß die gleichen Eigenschaften, die man an ihnen gefunden hat, sich bei allen anderen Pappeln oder Raben wiederfinden werden. Ob ein solcher Schluß berechtigt ist, kann jederzeit in beliebigem Umfange geprüft werden, indem man noch einige weitere Angehörige der Klasse untersucht und feststellt, ob sich die Eigenschaften wieder vorfinden. Ganz in gleicher Weise verfährt man mit den Eigenschaften der unbelebten Körper, und man hat auf solche Weise in weitestem Umfange bestätigt gefunden, daß das oben ausgesprochene Naturgesetz gültig ist.

Daher braucht man nicht mehr alle Eigenschaften aller Körper zu untersuchen, sondern es würde ausreichen, wenn man alle Eigenschaften je eines Körpers aus jeder Klasse untersuchte. Auch dies ist eine unerschöpfliche Aufgabe, da unaufhörlich durch die Entdeckungen der Naturwissenschaften neue Eigenschaften erkannt und neue Körper gefunden werden. Die Chemie beschäftigt sich mit der Lösung dieser Aufgabe, die Eigenschaften aller Stoffe so vollständig wie möglich zu beschreiben, und sie stimmt mit allen anderen Naturwissenschaften darin überein, daß eine vollständige Lösung dieser Aufgabe ein Ideal ist, dem man sich zwar immer mehr annähern, das man aber niemals erreichen kann.

Eine wesentliche Erleichterung aller dieser Aufgaben wird durch die Naturgesetze bewirkt. Dies trat uns bereits bei dem soeben angegebenen Naturgesetz entgegen, durch welches wir in den Stand gesetzt wurden, aus der Kenntnis einiger weniger Eigenschaften die Zugehörigkeit eines Körpers zu seiner Klasse zu erkennen, und dann vorauszusagen, daß auch alle anderen Eigenschaften dieses Körpers solche sein werden, wie sie diesem Stoffe zukommen. Hierdurch wird die Untersuchung aller Körper entbehrlich gemacht und die Arbeit auf die Untersuchung je eines Körpers aus jeder Klasse eingeschränkt. Andere Naturgesetze werden uns gestatten, noch weitere Voraussagungen zu machen, und uns so weitere Arbeiten zu ersparen. Trotz aller dieser Erleichterungen bleibt aber die Aufgabe der Chemie wie die jeder anderen Wissenschaft unbegrenzt groß.

Gemenge. Nicht alle festen Körper, die wir in der Natur finden oder künstlich herstellen, entsprechen der eben gegebenen Beschreibung bezüglich der Konstanz ihrer Eigenschaften. Es gibt viele, welche schon bei der Betrachtung mit bloßem Auge erkennen lassen, daß an demselben Stücke ganz verschiedene Eigenschaften anzutreffen sind. So bestehen die meisten natürlichen Gesteine, aus denen die Erdrinde zusammengesetzt ist, aus zusammengewachsenen Brocken von verschiedener Farbe und Beschaffenheit. Im Granit z. B. kann man grauweiße Körner, rötliche Prismen und glänzende Blätter nebeneinander erkennen.

Nun kann man sich aber das Stück Granit soweit zerkleinert denken, daß in jedem Bröckchen nicht mehr Anteile mit verschiedenartigen Eigenschaften vereinigt sind, sondern das jedes aus gleichartigem Stoffe besteht. Dann kann man alle gleichartigen Bröckchen auf je einen Haufen legen und erhält schließlich drei Anteile: die grauen harten Körner, welche Quarz heißen, die rötlichen Prismen oder Feldspath und die glänzenden Blättchen oder Glimmer. In jedem Anteile sind die Eigenschaften konstant, jeder Anteil ist somit als ein Stoff gekennzeichnet. Der Granit erweist sich durch diese mechanische Trennung als ein Gemenge aus drei verschiedenen festen Stoffen, und wir müssen neben dem Vorhandensein der Stoffe noch das von Gemengen in Betracht ziehen.

Um zu erkennen, ob ein Gemenge vorliegt, genügt in groben Fällen, wo die Bestandteile verschiedenes Aussehen haben und nicht kleiner als höchstens 0.1 mm sind, die Betrachtung mit bloßem Auge. Handelt es sich um kleinere Teile, so kann man, unter der gleichen Voraussetzung des verschiedenen Aussehens mit dem Mikroskop noch Teile unterscheiden, welche etwa die Größe einer halben Lichtwelle haben, d. h. rund 1/4000-stel mm groß sind. Noch kleinere Gemengeteile sind sehr schwer zu untersuchen, wenn auch durch die Anwendung sehr starker seitlicher Beleuchtung noch etwa hundertmal kleinere Teilchen, d. h. solche, deren Durchmesser 3 bis 6 Milliontel mm

beträgt, erkannt werden können, falls sie in eine durchsichtige Umgebung eingebettet sind.

Gemenge sind ferner daran zu erkennen, daß sie das Licht zerstreuen und demgemäß trübe aussehen. Reine Stoffe sind dagegen auch optisch homogen, d. h. das Licht tritt gesetzmäßig durch zusammenhängende Massen. Wenn gleichteilige feste Stoffe in ein Pulver verwandelt werden, so bildet das entstandene Produkt ein Gemenge von diesem Stoffe und Luft, und es erscheint daher undurchsichtig. Ist ein fester Körper oder eine Flüssigkeit trübe, so kann man sie sicher als Gemenge ansehen. Gase können trübe Gemenge nur vorübergehend bilden, da sie in allen Verhältnissen gleichteilige Lösungen entstehen lassen.

Dies Erkennungsmittel von Gemengen beginnt gleichfalls zu versagen, wenn die Abmessungen der Gemengteile unterhalb der Größe der Lichtwellen liegt. An diesen Grenzen treten besondere und neue Erscheinungen auf, bei denen die Oberflächenenergie der verhältnismäßig sehr ausgedehnten Grenzflächen eine bestimmende Rolle zu spielen anfängt. Sie sollen daher zunächst von diesen elementaren Betrachtungen ausgeschlossen bleiben.

Trennungsmethoden. Um ein Gemenge in seine Anteile zu sondern, haben wir uns zunächst ihres verschiedenen Aussehens (Farbe, Glanz) bedient, um darnach die Teilung mechanisch mittelst unserer Hand zu bewirken. Es wurde mit anderen Worten von den vorhandenen Eigenschaften

die mit dem Auge erkennbaren oder optischen benutzt. Falls diese nicht anwendbar sind, kann man auch andere Eigenschaften für den gleichen Zweck benutzen, wenn man nur mit ihrer Hilfe die verschiedenen Anteile an verschiedene Orte bringen und sie so mechanisch sondern kann. Als ein solches Trennungsmittel wird beispielsweise der Unterschied der Dichte verwendet. Nach dem Satze des Archimedes schwimmt ein Körper in einer dichteren Flüssigkeit auf der Oberfläche, während er in einer weniger dichten zu Boden sinkt. Werfen wir nun ein Gemenge zweier verschiedener fester Stoffe, deren Dichte genügend verschieden ist, in eine Flüssigkeit, deren Dichte zwischen beiden liegt, so fällt der dichtere zu Boden, während der andere, weniger dichte, nach oben steigt. Nach einiger Zeit haben sich beide Stoffe getrennt, und man kann jeden für sich fortnehmen und aufbewahren oder untersuchen.

Um diesen Versuch auszuführen, braucht man die Dichten der beiden Stoffe nicht vorher zu wissen. Wirft man das Gemenge in eine Flüssigkeit, die dichter ist als jeder der beiden Stoffe, so werden beide oben schweben. Setzt man nun vorsichtig von einer weniger dichten Flüssigkeit, die sich in der ersten in allen Verhältnissen auflöst, kleine Mengen hinzu, so wird die Flüssigkeit immer weniger dicht, und man kommt schließlich zu einem Punkt, wo ihre Dichte unter die des einen Stoffes gefallen ist, aber höher geblieben ist, als die des anderen. Dann wird

jener zu Boden sinken, während der andere noch oben bleibt, und die Trennung ist ausgeführt.

Aus den Anteilen kann man das Gemenge wieder zusammensetzen. Allerdings wird ein Stück Granit nicht wieder ganz, wenn wir die Körnchen von Quarz, Feldspat und Glimmer, die wir bei unserer Trennung erhalten haben, mit einander vermengen, Da es aber für unsere chemischen Betrachtungen nichts ausmacht, welche Größe und Gestalt unsere Körper haben (S. 7), so ist den Chemiker das Gemenge der drei Anteile in Körnerform nicht verschieden von dem Steine, dessen Teile noch zusammenhielten. Daraus folgt, daß wir jedes beliebige Gemenge aus seinen Anteilen zusammensetzen können, ebenso wie wir es durch Auslesen oder andere Mittel in seine Anteile trennen konnten.

Eigenschaften der Gemenge. Dadurch, daß wir verschiedene Körper zu Gemengen vereinigen, ändern wir an den spezifischen Eigenschaften dieser Körper nichts. Daher lassen sich die Eigenschaften der Gemenge aus denen der Bestandteile nach der Mischungsregel berechnen. Ist beispielsweise ein Teil des Gemenges aus x Teilen des gleichteiligen Körpers A und $1-x$ Teilen des Körpers B zusammengesetzt, und ist a der Wert einer bestimmten spezifischen Eigenschaft beim Körper A und b der Wert der entsprechenden Eigenschaft beim Körper B, so ist der Wert der Eigenschaft im Gemenge gleich $ax+(1-x)b$. Für ein Gemisch aus drei Be-

standteilen hat man ähnlich $xa + yb + (1 - x - y)c$, usw. Hierbei bedeutet das Wort „Teile" Gewichtsteile, wenn die spezifische Eigenschaft auf Gewichtseinheiten bezogen ist, und Raumteile, wenn sie auf Raumeinheiten bezogen ist.

Mittels der Gleichung für zweiteilige Gemenge kann man zweierlei Aufgaben lösen. Sind die Werte der Eigenschaften der Anteile bekannt, so kann mann entweder den Wert der Eigenschaft am Gemenge berechnen, wenn der Bruchteil x des einen Anteils (und damit der Bruchteil $1 - x$ des anderen) gegeben ist, oder man kann x berechnen, wenn der Wert der Eigenschaft am Gemenge bekannt ist, etwa durch einen Versuch. Nennt man diesen letzteren Wert m, so hat man $m = xa + (1 - x)b$ und daraus $x = (m - b)/(a - b)$. Die zweite Formel wird oft angewendet[1], um die Anteile eines aus zwei Körpern bestehenden Gemenges mittelst der Messung einer Eigenschaft zu bestimmen. Auch kann man sie benutzen, um in schwierigen Fällen zu entscheiden, ob man es mit einem Gemenge zu tun hat oder nicht.

Man bestimmt für diesen Zweck das Mengenverhältnis der beiden Anteile und die Werte ihrer Eigenschaft, und berechnet daraus den Wert der Eigenschaft im Gemenge. Stimmt der berechnete Wert mit dem gemessenen nicht (innerhalb der Fehlergrenzen der Messung), so hat man es sicher nicht mit einem Gemenge zu tun. Stimmt er, so liegt sehr wahrscheinlich ein Gemenge vor, doch gibt es einige Fälle, wo auch gleichteilige

Stoffe Eigenschaftswerte zeigen, welche den nach der Mischungsformel in der oben beschriebenen Weise berechneten gleichkommen.

Flüssige Lösungen. Flüssigkeiten unterscheiden sich von festen Körpern außer durch ihre mechanischen Eigenschaften auch noch auffallend durch ihre chemischen. Während auf feste Körper (mit seltenen Ausnahmen, die später erörtert werden sollen) das Stoffgesetz (S. 73) Anwendung findet, treten bei den Flüssigkeiten mannigfaltigere Verhältnisse auf. Während nämlich fast alle festen Körper sich in Klassen ordnen lassen, derart, daß ihre Eigenschaften von Klasse zu Klasse sprungweise verschieden und in jeder Klasse konstant sind, gibt es zwar auch viele Flüssigkeiten, die dem gleichen Gesetze unterliegen; daneben gibt es aber noch mehr Flüssigkeiten, deren Eigenschaften alle möglichen Werte zwischen gewissen Grenzen annehmen können. Man kann solche Zwischen- oder Uebergangsglieder herstellen, indem man zwei verschiedene Flüssigkeiten in beliebigen Verhältnissen miteinander vermischt. Zwar entstehen nicht immer hierbei neue gleichteilige Flüssigkeiten, aber in vielen Fällen tritt dies doch ein. Man sagt dann, daß derartige Flüssigkeiten sich gegenseitig auflösen oder lösen, und nennt die Produkte dieser gegenseitigen Auflösung Lösungen.

Solche Lösungen sind ebenso gleichteilig oder homogen, wie ihre Ausgangstoffe und lassen auch bei der schärfsten optischen Prüfung keine Gemenganteile erkennen; sie dürfen daher nicht mit

den Gemengen, wie wir sie bei festen Körpern kennen gelernt haben (S. 78) auf eine Stufe gestellt werden. Sie besitzen auch keine unmittelbare Eigenschaft, durch welche man sie von solchen Flüssigkeiten unterscheiden könnte, welche dem Stoffgesetze unterworfen sind. Erst wenn man sie Umwandlungen unterzieht, durch welche z. B. ihre Formart geändert wird, kommen wesentliche und grundsätzliche Verschiedenheiten zutage. Wir werden uns daher an dieser Stelle damit begnügen, auf dieses Vorhandensein der Lösungen neben den Stoffen im engeren Sinne oder den reinen Stoffen hinzuweisen und die Kennzeichnung der Unterschiede zwischen beiden einer späteren Gelegenheit überlassen.

Lösungen bei anderen Formarten. Auch bei festen Körpern treten Lösungen auf, d. h. gleichteilige Körper, deren Eigenschaften innerhalb gewisser Grenzen stetig verschieden sein können, doch sind sie viel seltener. Am häufigsten sind sie bei den amorphen (S. 44) Stoffen, die man als Flüssigkeiten mit sehr großer innerer Reibung betrachten kann, seltener bei kristallisierten. Hier sind es meist Stoffe von übereinstimmender Kristallform oder „isomorphe" Stoffe, welche feste Lösungen bilden können.

Bei Gasen verhält es sich gerade umgekehrt. Alle Gase bilden miteinander Lösungen in allen Verhältnissen und es ist nicht immer leicht gewesen, die Frage zu entscheiden, ob bei einem gegebenen Gase eine Lösung oder ein reiner Stoff

vorlag. Die grundsätzlichen Mittel hierzu werden in dem folgenden Kapitel erörtert werden.

Gemenge von Flüssigkeiten mit festen Körpern. Ganz ähnliche Verhältnisse, wie wir sie eben bei mehreren festen Körpern betrachtet haben, stellen sich ein, wenn man feste Körper mit Flüssigkeiten vermengt. Je nachdem der eine oder der andere Teil überwiegt, zeigen die entstehenden Gebilde mehr die Eigenschaften des einen oder des anderen Bestandteils. So gehören hierher die trüben Flüssigkeiten, welche nur geringe Mengen fester Stoffe neben großen Mengen Flüssigkeit enthalten, ferner die brei- und tonartigen Massen, welche aus ungefähr gleichgroßen Mengen beider Bestandteile bestehen (wobei allerdings das Verhältnis in sehr weiten Grenzen schwanken mag) und endlich die scheinbar festen Massen, deren Flüssigkeitsanteil nur gering ist.

Dem Auge kennzeichnen sich auch diese Gemenge vermöge ihrer Trübheit oder Undurchsichtigkeit. Nur in dem Falle, daß zufällig das Brechungsvermögen beider Anteile genau übereinstimmt, würde die Trübung verschwinden. Doch kann im allgemeinen die Uebereinstimmung nur für eine bestimmte Lichtart von einer einzigen Wellenlänge erreicht werden, während die anderen Lichtarten abweichen. Die Folge hiervon sind eigentümliche Farbenerscheinungen, auf deren nähere Beschreibung hier nicht eingegangen werden kann.

Zur Trennung solcher Gemenge gibt es mehrere Mittel. Das am meisten angewendete ist

das Filtrieren. Dieses beruht darauf, daß man das Gemenge durch ein Sieb laufen läßt. Dieses Sieb kann grobe Maschen haben, wenn es sich um große feste Körper handelt, und seine Maschen müssen um so kleiner sein, je kleiner die abzuscheidenden Körnchen werden. Für chemische Zwecke dient als Sieb meist das Filtrierpapier, welches aus einem Filz von haarartigen Teilen besteht, durch deren Zwischenräume die Flüssigkeit sich bewegen kann, während die festen Teile zurückgehalten werden. Je nach der Beschaffenheit der letzteren verwendet man Papier von verschiedener Porengröße. Denn je geringer diese ist, um so langsamer geht auch die Flüssigkeit durch. Da es im allgemeinen erwünscht ist, das Filtrationsgeschäft so schnell wie möglich zu erledigen, so verwendet man um so lockereres Papier, je gröber das zurückhaltende Pulver ist und umgekehrt. Zum Durchtreiben der Flüssigkeit dient meist nur die Wirkung der Schwere, vermöge deren sie durch das Filter durchläuft. Vermehrt man den Druckunterschied, entweder durch Vergrößerung des Druckes von seiten der zu filtrierenden Flüssigkeit, oder durch seine Verminderung auf der anderen Seite, so erfolgt die Trennung schneller. Das erstere Verfahren wird mehr im großen, das letztere im kleinen (im Laboratorium) angewendet.

Ein zweites Mittel für die Trennung liegt in der unmittelbaren Wirkung der Schwere auf derartige Gemenge. Meist ist der feste Körper dichter,

als die Flüssigkeit, und daher wird beim ruhigen Stehen ein solches Gemenge sich derart trennen, daß der feste Körper sich am Boden ansammelt, während die Flüssigkeit rein und klar oben absteht. Diese selbsttätige Klärung trüber Flüssigkeiten wird in sehr weitem Umfange angewendet; auch macht sie sich freiwillig überall in der Natur geltend. Unterwirft man das Gemenge der Wirkung der Zentrifugalkraft, so bewirkt die mit der größeren Dichte verbundene größere relative Masse der festen Teilchen einen gleichen Erfolg, nur daß sie nicht nach unten, sondern nach außen gehen, Die Wirkung nimmt proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit zu, kann also durch Erhöhung der Geschwindigkeit sehr gesteigert werden. Hierauf beruht, daß man mittelst der Zentrifuge die Scheidung viel schneller und vollkommener ausführen kann, als durch bloßes Absitzenlassen.

Derartige Trennungen bleiben übrigens stets unvollkommen, falls eine Benetzung des festen Körpers durch die Flüssigkeit vorliegt, was bei weitem den häufigeren Fall bildet. Die Flüssigkeit läßt sich zwar rein, aber nicht vollständig, absondern, während der feste Körper zwar vollständig, aber nicht rein, d. h. nicht frei von der Flüssigkeit abgesondert wird. Dieser Anteil kann durch Pressen, Zentrifugieren u. dgl. vermindert, aber nicht auf Null gebracht werden.

Ist der Gehalt an festem Körper größer, so entstehen brei- oder teigartige Massen, die sich

ähnlich wie Flüssigkeiten mit größerer innerer Reibung verhalten, aber doch in einigen mechanischen Beziehungen von diesen verschieden sind. Die Möglichkeit, solche plastische Massen durch mechanische Einwirkung auf jede beliebige Gestalt zu bringen, bedingt ihre praktische Anwendung, wie z. B. beim Mörtel und beim Ton.

Ist endlich die Menge der Flüssigkeit sehr klein, so bildet sie als ganzes einen Teil der Oberfläche des festen Körpers, an der sie durch die Oberflächenenergie zurückgehalten wird. Alle festen Körper, die z. B. an feuchter Luft gelegen haben, sind mit einer derartigen Schicht Wasser bekleidet, die sich nicht als Flüssigkeit verhält und also auch nicht abgewischt werden kann. Durch starkes Erhitzen verdampft dieses Wasser, doch schwieriger, als gewöhnliches. Die Kenntnis dieser Verhältnisse ist für die Gewichtsbestimmung fester Körper wichtig; während nämlich bei massiven Körpern von geringer Oberfläche die derart festgehaltenen Wassermengen sehr klein sind, wachsen sie proportional der Oberfläche bei solchen Körpern, die in Gestalt von feinem Pulver oder dünnen Blättchen vorliegen.

Das Vorhandensein dieser Schicht ist z. B. beim Glas an folgendem Versuch erkennbar. Man zieht vor der Glasbläserlampe eine Röhre oder einen Stab aus, zerbricht den erhaltenen Faden und streicht mit dem einen Stück über das andere hinweg. Es macht sich dann ein deutliches Haften oder Kleben der beiden frisch hergestellten Flächen

aneinander geltend. Läßt man aber die Stücke eine kurze Zeit an der Luft liegen, so gleiten hernach die Flächen ohne Haften aneinander fort. Reine Flächen irgend eines festen Körpers haften nämlich aneinander, weil solche, vermöge der Oberflächenenergie, ebenso wie Flüssigkeiten ihre Oberfläche zu vermindern suchen. Der an der Luft sich herstellende Ueberzug verhindert aber die Berührung der Flächen, und daher kann sich jene Wirkung nicht geltend machen.

Flüssigkeitsgemenge. Zwei verschiedene Flüssigkeiten vereinigen sich beim Zusammenbringen entweder zu einer gleichteiligen Lösung (S. 83), oder sie bleiben getrennt. Oft hängt dies von den Mengenverhältnissen ab, indem viele Flüssigkeiten sich zwar zu Lösungen vereinigen, wenn eine geringe Menge der einen mit einer großen der anderen zusammengebracht wird, nicht aber über ein bestimmtes Verhältnis hinaus. Vermehrt man dann die erste Flüssigkeit, so bildet sie mit der anderen ein Gemenge.

Hierbei können zwei Fälle eintreten. Entweder bleiben beide Flüssigkeiten im wesentlichen getrennt. Dann schwimmt die weniger dichte oberhalb der dichteren und man erkennt zwischen beiden eine wagerechte Trennungsfläche. Oder die eine Flüssigkeit ist in der anderen mehr oder weniger fein verteilt. Dann bildet die letztere vermöge der Oberflächenenergie kugelförmige Tröpfchen, die in der anderen Flüssigkeit schweben.

Hierbei machen sich die früher (S. 79) beschriebenen Wirkungen der Verschiedenheiten im Brechungsvermögen geltend und das Gemenge sieht mehr oder weniger undurchsichtig aus. Man kann beide Erscheinungen leicht sehen, wenn man in eine Flasche erst Wasser und dann Oel gießt, und dann beide durcheinander schüttelt. Ein Gemenge zweier Flüssigkeiten, in welchem sich solche kleine Tröpfchen der einen ausgebildet haben, heißt eine Emulsion.

Für die Trennung von Flüssigkeitsmengen gelten die gleichen Betrachtungen, wie sie eben für flüssig- feste Gemenge angestellt worden sind. Nur pflegt hier Filtrieren nur dann wirksam zu sein, wenn man eine Benetzung des Filtermaterials durch die zurückzuhaltende Flüssigkeit verhindern kann; anderenfalls geht diese zu größeren Mengen zusammen und fließt gleichfalls durch. Dagegen lassen sich durch Zentrifugieren selbst sehr feine Emulsionen mit geringer Verschiedenheit der Dichten sehr weitgehend scheiden, wie dies beispielsweise mit der Milch geschieht, welche eine Emulsion von Butterfett in einer wässerigen Lösung von Milchzucker und Kasein ist.

Bei sehr feiner Zerteilung der emulgierten Flüssigkeit erfolgt die Scheidung immer schwieriger und schwieriger, weil auch hier die Oberflächenenergie in Wirksamkeit tritt, welche sich in einer hier nicht näher zu schildernden Weise der Scheidung widersetzt.

Gemenge mit Gasen. Da alle Gase sich gegenseitig in allen Verhältnissen lösen, so gibt es keine Gemenge, die aus zwei oder mehr verschiedenen Gasen bestehen, sondern nur solche mit Flüssigkeiten und mit festen Körpern. Beidemale sind zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden. Im allgemeinen besteht nämlich ein solches Gemenge infolge der Oberflächenspannung aus mehr oder weniger kugelförmigen Teilen des einen Stoffes, die in den anderen Stoff, der eine zusammenhängende Masse bildet eingebettet sind. Je nachdem nun die zusammenhängende Masse oder die eingebetteten Teile vom Gase gebildet sind, kommen ganz verschiedene Erscheinungen zuwege.

Ist das Gas der zusammenhängende Teil, in welchem kleine Teilchen festen Stoffes schweben, so hat man es mit einem staubigen Gase zu tun; bestehen die kleinen Teile aus Flüssigkeit, so liegt ein Nebel vor. Da die Dichte der schwebenden Teilchen, ob fest oder flüssig, immer sehr viel größer ist, als die des Gases, so müssen die Teilchen sehr klein sein, damit das Gemenge einigermaßen haltbar ist. Denn für eine gegebene Menge eines Körpers nimmt der Wiederstand gegen den Fall proportional dem gesamten Querschnitt zu, welcher mit der Zerteilung im umgekehrten Quadrate der linearen Abmessungen wächst. Bei sehr feiner Zerteilung wird dieser Widerstand so groß, daß sich solche Gemenge nicht nur stunden- sondern tagelang halten können, ohne durch die

Schwere getrennt zu werden. Im allgemeinen scheint es leichter zu sein, sehr fein zerteilte Flüssigkeiten als feste Körper herzustellen.

Schäume. Im anderen Falle, wenn das Gas die isolierten Teilchen bildet, nennt man die entsprechenden Gemenge Schäume. Dieser Name gilt zunächst für den Fall, daß die Hauptmasse des Gemenges eine Flüssigkeit ist; erstarrt diese aber, so entsteht ein fest-gasförmiges Gemenge von ganz ähnlicher Struktur, das gleichfalls den Namen eines Schaumes erhalten kann. Der gewöhnliche Bimstein stellt einen derartigen festen Schaum dar, der durch Festwerden einer ursprünglich flüssig gewesenen Gesteinmasse entstanden ist.

Bei den Schäumen pflegt der Einfluß der Oberflächenenergie ein sehr hervorragender zu sein, und durch ihn wird unter Umständen eine große Beständigkeit des Schaumes bedingt. Die Die Beständigkeit ist im allgemeinen größer bei einer mehr zusammengesetzten Beschaffenheit des flüssigen Anteils, namentlich wenn dieser gleichzeitig Bestandteile mit kleiner und solche mit großer Oberflächenspannung enthält. Reine Flüssigkeiten bilden dagegen meist nur sehr unbeständige Schäume.

Viertes Kapitel.

Umwandlung der Formarten und Gleichgewichte.

a) Das Gleichgewicht Flüssigkeit-Gas.

Die Zustandsbedingungen. Die verschiedenen Stoffe behalten ihre Eigenschaften unverändert nur, wenn die Bedingungen unverändert bleiben, unter denen sie bestehen.

Diese Bedingungen können sehr mannigfaltig sein, da alle die früher erwähnten willkürlich veränderlichen Eigenschaften solche Bedingungen darstellen. Von diesen werden wir aber ganz vorwiegend nur zwei betrachten, nämlich den Druck und die Temperatur, die Intensitäten der Volum- und Wärmeenergie. Schon bei der Beschreibung der verschiedenen Formarten kam der Einfluss dieser beiden Bedingungen immer wieder zur Sprache und es ergab sich, daß die in erster Linie betrachtete spezifische Eigenschaft, die Dichte oder Räumigkeit, vom Druck und von der Temperatur in charakteristischer Weise beeinflußt wird. Dieser Einfluss geht, wenn man weitere Umfänge von Druck und Temperatur in Betracht zieht, noch

viel weiter, indem er die Stoffe veranlassen kann, aus einer Formart in die andere überzugehen.

Wenn wir das Verhalten eines Stoffes bei verschiedenen Temperaturen und Drucken untersuchen, so können wir ihn durch eine beliebige Reihe von Zuständen gehen lassen, indem wir diese beiden Werte ändern. Man gelangt am leichtesten zu einer Uebersicht der gesamten Geschehnisse, wenn man einerseits solche Zustände betrachtet die durch Aenderungen der Temperatur bewirkt werden, während der Druck konstant gehalten wird (isobare Aenderungen) oder andererseits solche, bei denen der Druck sich ändert, während die Temperatur konstant bleibt (isotherme Aenderungen).

Gasverflüssigung. Wir betrachten zunächst ein Gas. Erhöhen wir bei konstantem Drucke dessen Temperatur, so beobachten wir niemals, dass es seine Formart ändert: Es bleibt immer ein Gas und ändert nur sein Volum gemäß dem Ausdehnungsgesetz von Gay-Lussac. Erniedrigen wir dagegen seine Temperatur, so finden wir einen Punkt, wo sich das Gas in eine Flüssigkeit verwandelt.

Dieser Punkt kann je nach der Natur des Stoffes an den verschiedensten Stellen des uns bekannten Temperaturgebietes liegen. Insbesondere hat es bei einigen Gasen die größten Schwierigkeiten gemacht, hinreichend niedrige Temperaturen herzustellen, um sie in den flüssigen

Zustand übergehen zu lassen; doch sind jetzt diese Schwierigkeiten fast vollständig überwunden und der oben ausgesprochene Satz gilt mit einer einzigen Ausnahme (Helium).

Dieser Uebergang des Gases in eine Flüssigkeit findet plötzlich oder unstetig statt; während oberhalb einer gewissen Temperatur der Stoff die Eigenschaften eines Gases hat, nimmt er unterhalb dieser Temperatur die einer Flüssigkeit an, wobei seine Dichte gewöhnlich sehr stark zunimmt. Auch alle anderen Eigenschaften erleiden eine sprungweise und meist sehr erhebliche Aenderung; gewisse Eigenschaften (z. B. die Oberflächenspannung) treten neu auf.

Wir haben unserer allgemeinen Bestimmung gemäss einen solchen Uebergang als einen chemischen Vorgang zu betrachten, weil bei ihm der eine Stoff das Gas, mit seinen Eigenschaften verschwindet und ein anderer Stoff, die Flüssigkeit, mit neuen Eigenschaften auftritt. Bisher hat man meistens diese Aenderung der Formart als physikalische Aenderung bezeichnet, weil sie sich sehr leicht wieder rückgängig machen läßt. Doch gibt es einerseits auch sehr viele chemische Erscheinungen, die sich ebenso leicht rückgängig machen lassen, und andererseits sind die allgemeinen Gesetze, denen diese Aenderungen unterworfen sind, so übereinstimmend mit den Gesetzen, denen zweifellose chemische Erscheinungen unterliegen, daß es methodisch viel konsequenter ist, die

Aenderungen der Formart als chemische Vorgänge einfachster Art anzusehen.

Reine Stoffe und Lösungen. Bei derartigen Umwandlungen können wir zwei Fälle unterscheiden, deren Kennzeichnung von größter Wichtigkeit ist. Entweder läßt sich, nachdem die Verflüssigung des Gases eingetreten ist, die gesamte Gasmenge in die Flüssigkeit verwandeln, ohne daß man (bei konstant erhaltenem Drucke) die Temperatur zu ändern braucht, oder die Temperatur muß um so niedriger gemacht werden, je mehr von dem Gase schon verflüssigt ist, um den noch vorhandenen gasförmigen Anteil auch zu verflüssigen.

Gase der ersteren Art, die einen konstanten Verflüssigungspunkt besitzen, heißen reine Stoffe oder Stoffe im engeren Sinne, Gase der letzteren Art heißen Lösungen.

Früher nannte man Gase der letzteren Art Gasgemenge oder Gasgemische, da man sich daran gewöhnt hatte, den Namen Lösungen für gewisse Flüssigkeiten allein zu benutzen. Doch zwingt die verallgemeinerte Betrachtung der Verhältnisse dazu, den Begriff der Lösung auf alle drei Formarten auszudehnen und neben den flüssigen Lösungen auch die gasförmigen und die festen zu betrachten.

Die Erfahrung lehrt nun, daß man Lösungen einerseits immer aus reinen Stoffen zusammensetzen, andererseits immer in die

gleichen reinen Stoffe zerlegen kann. Daher ist die Kenntnis der reinen Stoffe grundlegend für die Untersuchung der Lösungen. Andererseits kann man z. B. aus zwei reinen Stoffen unbegrenzt viele verschiedene Lösungen zusammensetzen, indem man die Mengenverhältnisse zwischen beiden auf jeden beliebigen Wert bringt; somit gibt es unendlich viel mehr Lösungen als reine Stoffe. Aus beiden Gründen ist die Kenntnis der reinen Stoffe viel wichtiger als die der Lösungen, und wir werden uns zunächst ausschließlich mit ihnen beschäftigen.

Umkehrbarkeit. Die eben beschriebenen Erscheinungen sind umkehrbar. Das heißt, nimmt man jene Flüssigkeit, die man durch Verflüssigung des Gases erhalten hat und erwärmt sie bei demselben Drucke, so geht sie bei derselben Temperatur wo die Verflüssigung stattfand, in ein Gas über. Solche Gase, die man aus Flüssigkeiten erhält, pflegt man Dämpfe zu nennen So lange man glaubte, dass es Gase gäbe, die sich nicht in Flüssigkeiten überführen lassen, hatte es einen Sinn, beide zu unterscheiden. Gegenwärtig gibt man den Unterschied auf und braucht das Wort Gas ganz allgemein für die Stoffe dieser Formart und Dampf für deren Beziehung zur flüssigen oder festen Formart.

Man nennt die Verwandlung einer Flüssigkeit in Gas (oder Dampf) Verdampfen oder Sieden. Beide Ausdrücke bedeuten im Wesen dasselbe, doch pflegt man von Sieden zu sprechen,

wenn die Dampfbildung im unteren Teile der Flüssigkeit so stattfindet, dass die Dampfblasen sich durch die Flüssigkeit erheben, während man Verdampfen die Bildung des Dampfes an der Oberfläche der Flüssigkeit nennt.

Reine Stoffe und Lösungen unterscheiden sich beim Verdampfen in ganz derselben Weise wie beim Verflüssigen. Reine Stoffe erfahren den ganzen Uebergang bei einer konstanten Temperatur, während Lösungen hierbei eine veränderliche Temperatur zeigen. Nur liegt der Sinn der Veränderlichkeit entgegengesetzt wie bei der Verflüssigung: nachdem bei einer bestimmten Temperatur die Verdampfung eingetreten war, muß man diese immer mehr und mehr erhöhen, um die Verdampfung vollständig zu machen. Dies liegt natürlich daran, daß man hier von der flüssigen Lösung ausgegangen ist, um zu der gasförmigen zu gelangen, während wir früher von der gasförmigen ausgingen, die wir in eine flüssige umwandelten.

Aus dieser gegenseitigen Beziehung ergibt sich der wichtige Schluß: ein reiner Stoff bleibt ein solcher unabhängig von seiner Formart, und ebenso verwandelt sich eine flüssige Lösung in eine gasförmige Lösung oder umgekehrt.

Gleichgewicht. Ferner werden wir folgenden Schluß für reine Stoffe ziehen dürfen. Da ein solcher sich bei gegebenem Drucke vollständig bei konstanter Temperatur aus einer Formart in

die andere umwandeln läßt, so kann bei dieser Temperatur und diesem Drucke eine beliebige Menge Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen, ohne daß sie sich gegenseitig beeinflussen. Man nennt einen solchen Zustand ein Gleichgewicht, da er mit einem mechanischen Gleichgewicht das gemeinsam hat, daß er sich zeitlich nicht mehr ändert, solange die Bedingungen des Zustandes (hier Druck und Temperatur) sich nicht ändern. Man kann sagen, daß unter diesen Bedingungen die relative und absolute Menge des Dampfes und der Flüssigkeit keinen Einfluß auf das Gleichgewicht haben. Bei Lösungen ist dies anders, denn hier gehört für jedes Verhältnis zwischen Flüssigkeit und Dampf eine andere Temperatur.

Da ein reiner Stoff ein solcher bleibt, ob er in eine Flüssigkeit oder in einen Dampf verwandelt wird, so pflegt man für beide nur einen Namen zu benutzen und wenn nötig die gemeinte Formart hinzuzufügen. So bezeichnet man mit dem Namen Wasser (im chemischen Sinne) nicht nur die bekannte Flüssigkeit, sondern auch den aus ihr zu erhaltenden Dampf, und unterscheidet nach Bedarf flüssiges Wasser und Wasserdampf. Bekanntlich gibt es auch festes oder Eis.

Als Kennzeichen eines reinen Stoffes wird man umgekehrt die Tatsache benutzen, daß seine Umwandlung aus einer Formart in die andere unter gegebenem Drucke bei einer konstanten Temperatur erfolgt. Am leichtesten läßt sich dieses

Verhalten bei der Umwandlung aus der flüssigen Form in die gasige beim Sieden beobachten. Wenn man z. B. Wasser in einem Gefäße unter gewöhnlichem Luftdrucke erwärmt, so tritt die Dampfbildung bei 100° C ein und diese Temperatur bleibt unverändert dieselbe, wieviel Wasser sich im Gefäß befindet und wieviel verdampft sein mag. Es ist dies ein sicheres Mittel, eine bestimmte Temperatur herzustellen, und bei der Definition der Fundamentalpunkte des Thermometers wurde (S. 35) hiervon Gebrauch gemacht. Daß man gerade Wasser für diesen Zweck gewählt hat und nicht irgend einen anderen Stoff, liegt daran, daß Wasser am leichtesten im reinen Zustande herzustellen und aufzubewahren ist. Reine Stoffe haben also einen konstanten Siedepunkt, während der einer Lösung veränderlich ist, indem er während des Siedens beständig ansteigt. Dies ist umgekehrt ein Kennzeichen der Lösungen.

Sättigung. Betrachtet man den Zustand eines Dampfes inbezug auf die mögliche Bildung einer Flüssigkeit aus ihm durch Abkühlung oder Druckvermehrung, so kann man folgende Fälle unterscheiden. Zunächst gibt es ein Gebiet niedriger Drucke und hoher Temperaturen, bei welchem der Dampf als Gas besteht und sich nicht in eine Flüssigkeit verwandeln kann. Im Hinblick auf den gleich zu bestimmenden Begriff der Sättigung nennt man diesen Zustand den ungesättigten und spricht demgemäß von einem ungesättigtem Dampfe. Wird der Druck soweit erhöht oder die

Temperatur soweit erniedrigt, daß Flüssigkeit neben Dampf bestehen kann, so nennt man den Zustand des Dampfes den der Sättigung oder man nennt den Dampf gesättigt. Unter Sättigung versteht man allgemein den Zustand einer Phase, die mit einer anderen im Gleichgewicht ist. Man könnte natürlich auch die Flüssigkeit als gesättigt inbezug auf den Dampf bezeichnen, doch ist dies nicht üblich, weil die Aenderungen des Druckes und der Temperatur die Dichte der Flüssigkeiten sich meist nur sehr wenig ändert, während diese Aenderung bei Gasen sehr bedeutend ist. So wird der Ausdruck Sättigung für solche Phasen benutzt, bei denen diese Aenderungen (bzw. die Aenderungen der Konzentration) einen leicht zu beobachtenden Betrag erreichen.

Ueberschreitet man mit der Erniedrigung der Temperatur oder Erhöhung des Druckes, bzw. der Konzentration den Punkt der Sättigung, so gelangt man in das Gebiet der Uebersättigung.

Einfluss des Druckes. Wenn man die beschriebenen gegenseitigen Umwandlungen bei einem anderen Drucke untersucht, so ergibt sich im allgemeinen folgendes: Stoffe, die sich bei einem gewissen Drucke als reine erwiesen haben, zeigen ein derartiges Verhalten im allgemeinen auch bei anderen Drucken. Die Temperatur, bei welcher die Umwandlung erfolgt, ist aber eine andere, wenn der Druck ein anderer ist, und zwar

entspricht einem höheren Drucke immer eine höhere Temperatur. Andererseits verhalten sich Stoffe, die sich bei einem bestimmten Drucke als Lösungen erwiesen haben, auch als solche bei anderen Drucken. Auch bei Lösungen steigt mit steigendem Drucke die Temperatur, bei welcher die Umwandlung in die andere Formart einzutreten beginnt, und ebenso die, bei welcher sie vollendet ist.

Es gibt also für reine Stoffe eine ganz bestimmte Beziehung zwischen dem Drucke und der Temperatur, bei welchem Flüssigkeit und Dampf neben einander im Gleichgewicht bestehen können, und zwar nehmen beide gleichzeitig zu und ab. Man nennt den diese Drucke die Dampfdrucke des Stoffes bei den betreffenden Temperaturen und die Temperaturen die Siedepunkte des Stoffes bei den betreffenden Drucken. Wenn man von dem Siedepunkt ohne weiteren Zusatz spricht, so meint man immer den Siedepunkt, welcher zu dem Drucke einer Atmosphäre gehört, welcher also beim Sieden in offenen Gefäßen eintritt.

Dampfdruck des Wassers. Die Beziehung zwischen Temperatur und Dampfdruck ist beispielsweise für Wasser in der nachstehenden Tabelle mitgeteilt. Die Temperaturen sind Celsiusgrade, die Drucke sind in Zentimetern Quecksilberhöhe angegeben Von den beiden unterhalb 0° angegebenen Werten bezieht sich der erste auf

festes Wasser (Eis), der zweite auf (überkaltetes) flüssiges Wasser.

Dampfdruck des Wassers.

Temp.	Druck Eis	Druck Flüss. Wasser	Temp.	Druck Flüss. Wasser
— 15°	0.126 cm	0.145 cm	+ 11°	0.981 cm
— 14	0.138 „	0.157 „	+ 12	1.048 „
— 13	0.151 „	0.171 „	+ 13	1.119 „
— 12	0.165 „	0.185 „	+ 14	1.194 „
— 11	0.181 „	0.200 „	+ 15	1.273 „
— 10	0.197 „	0.216 „	+ 16	1.357 „
— 9	0.215 „	0.234 „	+ 17	1.445 „
— 8	0.235 „	0.252 „	+ 18	1.538 „
— 7	0.256 „	0.272 „	+ 19	1.637 „
— 6	0.279 „	0.294 „	+ 20	1.741 „
— 5	0.303 „	0.317 „	+ 21	1.850 „
— 4	0.330 „	0.341 „	+ 22	1.966 „
— 3	0.359 „	0.368 „	+ 23	2.088 „
— 2	0.389 „	0.396 „	+ 24	2.218 „
— 1	0.422 „	0.426 „	+ 25	2.355 „
— 0	0.458 „	0.458 „	+ 30	3.156 „
+ 1		0.492 „	+ 35	4.185 „
+ 2		0.529 „	+ 40	5.497 „
+ 3		0.568 „	+ 45	7.150 „
+ 4		0.609 „	+ 50	9.217 „
+ 5		0.653 „	+ 55	11.78 „
+ 6		0.700 „	+ 60	14.92 „
+ 7		0.802 „	+ 65	18.75 „
+ 8		0.918 „	+ 70	23.38 „
+ 9		0.858 „	+ 75	28.93 „
+ 10		0.917 „	+ 80	35.55 „

Temp. Flüss.	Druck Wasser	Temp. Flüss.	Druck Wasser
+ 85	43.38 cm	+140	272 cm
+ 90	52.60 „	+150	358 „
+ 95	63.40 „	+160	465 „
+100	76.00 „	+170	596 „
+110	107.5 „	+180	755 „
+120	149.1 „	+190	944 „
+130	203.0 „	+200	1169 „

Fig. 1.

Schaubild. Man kann diese Beziehung auch anschaulich darstellen, wenn man in einer Ebene die Temperaturen nach rechts auf eine horizontale Gerade zeichnet und für jede Temperatur den zugehörigen Druck (etwa in cm Quecksilber) senkrecht aufträgt. Für beide Größen werden willkür-

liche Längeneinheiten angenommen, die dem Maßstabe entsprechen, in welchem man die Zeichnung ausführen will. Die oberen Endpunkte der Druckwerte bilden dann eine stetige gekrümmte Linie, welche die Dampfdruckkurve oder die Kurve des gesättigten Dampfes (S. 100) genannt wird. Die Dampfdruckkurven aller Stoffe haben eine ähnliche Gestalt, wie die in Fig. 1 mitgeteilte Dampfdruckkurve des Wassers: sie wenden ihre hohle Seite nach oben, während sie mit steigender Temperatur aufsteigen. Im einzelnen ist ihre Lage und ihr Verlauf sehr verschieden bei verschiedenen Stoffen und es gibt nicht zwei Stoffe, die im übrigen verschieden sind, daneben aber gleiche Dampfdruckkurven besäßen. Diese sind daher ebenso spezifische Eigenschaften der verschiedenen Stoffe, wie die Dichte usw.

Doch kommt es immerhin vor, daß zwei verschiedene Stoffe bei einer gewissen Temperatur gleiche Dampfdrucke haben. Dann aber sind diese bei allen anderen Temperaturen verschieden und die beiden Dampfdrucklinien haben sich bei der fraglichen Temperatur nur gekreuzt. Der Fall ist selten.

Meistens braucht man nicht die gesamten Dampfdruckkurven der Stoffe zu bestimmen, um sie als verschieden zu kennzeichnen, sondern es genügt die Bestimmung eines einzigen Punktes. Als solcher dient der Siedepunkt bei Atmosphärendruck, weil er am leichtesten zu bestimmen ist, und es ist ganz gebräuchlichlich, als Kenn- und

Unterscheidungszeichen der verschiedenen Stoffe ihre Siedepunkte anzugeben.

Die Volumänderung beim Verdampfen. Wenn man die Temperatur und den Druck stets so regelt, daß Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen können, so finden folgende Einflüsse auf die Räumigkeit der beiden Phasen statt.

Die Flüssigkeit dehnt sich mit steigender Temperatur aus. Allerdings ist die Volumzunahme infolge des gleichzeitig steigenden Druckes geringer, als wie sie bei konstanten Drucke wäre, aber der Druckeinfluss ist so klein, daß in Summa eine Volumzunahme eintritt, wenn diese auch gemäß der geringen Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten nicht sehr bedeutend ist.

Umgekehrt verhält sich der Dampf. Nach dem Boyleschen Gesetze ist das Volum umgekehrt proportional dem Drucke; es ist also bei den kleinen Dampfdrucken, die bei niedrigen Temperaturen bestehen, sehr groß und wird schnell kleiner, wenn die Temperatur steigt, entsprechend der schnellen Zunahme des Dampfdruckes. Auch in diesem Falle ist eine entgegengesetzte Wirkung vorhanden, indem infolge der steigenden Temperatur die Räumigkeit gemäß dem Gesetze von Gay-Lussac zunehmen würde, falls der Druck derselbe bliebe. Doch überwiegt der Einfluß der Druckänderungen hier so sehr, daß der Dampf, der im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit steht, sich umgekehrt verhält, wie die Flüssigkeit: seine Räumig-

keit nimmt mit steigender Temperatur ab, und zwar in sehr starkem Maße.

Wenn man das spezifische Volum oder die Räumigkeit des fraglichen Dampfes einmal gemessen hat, so kann man die Konstante r der Gasgleichung $pv/T=r$ für diesen Dampf bestimmen, indem man die beobachteten Werte für Volum, Druck und Temperatur in die Formel einsetzt; kennt man r, so kann man umgekehrt das Volum für jeden Wert des Druckes und der Temperatur berechnen, entsprechend der Form $v=rT/p$. Auf diese Weise ist es leicht, die Räumigkeit des gesättigten Dampfes zu berechnen, wenn man die Dampfdrucklinie, d. h. die gleichzeitigen Werte von Druck und Temperatur für das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit kennt.

Indessen gibt die Gasgleichung nur solange richtige Werte, als die Räumigkeit groß ist. Je kleiner es infolge des schnell mit steigender Temperatur steigenden Druckes wird, um so ungenauer werden die Ergebnisse der Berechnung nach der einfachen Gasformel. Und zwar liegen die Abweichungen derart, daß das wirkliche Volum immer kleiner wird, als das berechnete, je höher der Druck steigt.

Es sind zum Ausdrucke dieser Abweichungen Ergänzungen an der Gasgleichung angebracht worden; an dieser Stelle können sie indessen nicht erörtert werden. Die nachstehende Tabelle gibt die fraglichen Verhältnisse für flüssiges Wasser und Wasserdampf wieder, wie sie sich als un-

mittelbare Ergebnisse von Messungen herausgestellt haben. Die erste Reihe enthält die Temperaturen in Zentesimalgraden, die zweite die Dampfdrucke des Wassers bei diesen Temperaturen in cm Quecksilber, die dritte und vierte bringen die Werte der Räumigkeit des gesättigten Dampfes und des flüssigen Wassers in ccm. Man sieht, wie die erstere sehr schnell mit steigender Temperatur abnimmt, während die zweite mäßig zunimmt, ganz wie das oben allgemein dargelegt worden war.

Temp.	Dampfdruck	Räumigkeit des Dampfes	des flüssigen Wassers
0°	0.46	203500	1.00
20°	1.74	57800	1.002
50°	9.20	12030	1.012
100°	76.0	1681	1.043
120°	149.1	945	1.060
160°	465	317	1.101
180°	765	203	1.127
200°	1169	140	1.158

Wie man aus diesen Zahlen sieht, findet eine sehr bedeutende Volumzunahme statt, wenn man flüssiges Wasser in Wasserdampf verwandelt. Während aber bei 0° das Volum auf etwa den 200000-fachen Wert ansteigt, nimmt es bei 200° nur auf das 120-fache zu.

Die Verdampfungswärme. Wenn eine Flüssigkeit in ein Gas übergeht, so findet nicht nur eine Aenderung des Volums statt, sondern es muß gleichzeitig eine sehr bedeutende Wärmemenge aufgenommen werden, falls die Temperatur

unverändert bleiben oder der Vorgang isotherm verlaufen soll.) Man hat diese Wärme latente oder verborgene Wärme genannt, weil sie dem Gebilde zugeführt wird, ohne daß dessen Temperatur sich erhöht. Doch ist dies nur ein Verlegenheitsausdruck, der erfunden worden ist, weil man nicht wußte, wie die Erscheinung zu verstehen, d. h. mit anderen Tatsachen in Zusammenhang zu bringen ist.

Die allgemeinere Auffassung ist, daß jeder chemische Vorgang, bei welchem ein gegebener Körper sich in einen anderen von anderen Eigenschaften verwandelt, mit einer Aenderung der Energie dieses Körpers verbunden ist. Diese Energie kann in sehr verschiedener Weise zur Geltung kommen. Die Aenderung des Volums unter einem gewissen Drucke stellt eine Arbeit dar, welche durch das Produkt aus Druck und Volum gemessen wird. Nun bedeutet Energie ganz allgemein entweder Arbeit, oder alles, was aus Arbeit zu gewinnen und in Arbeit zu verwandeln ist. Da man Arbeit stets in eine proportionale Menge Wärme verwandeln kann, so ist auch Wärme eine Art Energie (S. 33). Zur Bestätigung diene, daß mittelst der Dampf- und Gasmaschinen auch Wärme in mechanische Arbeit verwandelt wird. Man kann also den oben ausgesprochenen Satz auch so ausdrücken, das niemals ein Körper in einen anderen ohne Arbeitsbetätigung umgewandelt werden kann. Diese Arbeit kann sowohl positiv wie negativ sein, d. h.

es kann Energie aufgenommen oder ausgegeben werden. So wird bei der Verdampfung einer Flüssigkeit Wärme aufgenommen, bei der Verflüssigung des Dampfes ein gleicher Betrag von Wärme ausgegeben.

Untersucht man die Verdampfung bei verschiedenen Drucken und Temperaturen, so ergibt sich, daß bei hohen Werten derselben die Verdampfungswärme immer kleiner wird, je höher die Temperatur und der Druck ansteigen.

Messung der Wärmemengen. Da die Wärme eine Energie ist, so ist sie eine Größe im engeren Sinne, die sich addieren läßt und die daher eine unmittelbare Messung gestattet, wenn man die Einheit bestimmt hat. Am besten wäre es, eine und dieselbe Einheit für alle Energiearten zu benutzen, damit solche Energiemengen, die auseinander entstehen oder sich ineinander umwandeln lassen, mit der gleichen Zahl bezeichnet werden. Dieses System von Einheiten, welches das absolute heißt, ist aber noch nicht allgemein durchgeführt und insbesondere für die Wärme ist noch eine andere Einheit im Gebrauche, welche zu einer Zeit festgestellt worden ist, als man noch nichts von der gegenseitigen Umwandlung der Energiearten wußte.

Diese Einheit ist von den Eigenschaften des bekanntesten aller reinen Stoffe, des Wassers, hergenommen, ebenso wie die des Gewichtes und der Dichte. Man hat als Wärmeeinheit diejenige

Wärmemenge gewählt, durch welche ein Gramm Wasser um einen Grad erwärmt wird. Da diese Einheit aber mit der Temperatur ein wenig veränderlich wäre, so ist man weiter übereingekommen, daß die Definition für 18°, die gewöhnliche Zimmertemperatur, gelten soll. Die Einheit heißt eine Kalorie, abgekürzt cal.

Wenn man nun beispielsweise 1 g Wasserdampf von Atmosphärendruck in eine gewogene Menge Wasser leitet, so wird dieses bedeutend erwärmt, und zwar um sehr viel mehr, als wenn man 1 g flüssiges Wasser von der gleichen Temperatur, nämlich 100° C hineingebracht hätte. Der Unterschied, welcher die Verflüssigungswärme von 1 g Wasserdampf unter den angegebenen Bedingungen darstellt, beträgt 536 cal. Man findet die Zahl, wenn man das Gewicht des Wassers in Grammen mit der beobachteten Temperaturerhöhung in Celsiusgraden multipliziert, denn die Wärmemenge ist sowohl proportional der Menge des erwärmten Wassers, wie auch der Temperaturerhöhung, also dem Produkte beider.

Den Teil der Chemie, welcher sich mit den Aenderungen des Wärmeinhaltes bei der Umwandlung der Stoffe beschäftigt, nennt man die Thermochemie. Ebenso wie für die Umwandlung von Wasserdampf in flüssiges Wasser und umgekehrt läßt sich für jeden anderen chemischen Vorgang der entsprechende Wärmewert angeben, wenn man die erforderlichen Messungen ausführt.

Die Entropie. Die Aehnlichkeit im Verhalten der beiden beim Verdampfen betätigten Energiearten, der Volumenergie und der Wärme, ist sehr weitgehend. Ebenso wie die Volumenergie sich als das Produkt zweier Faktoren, der Volumzunahme und des Druckes, unter welchem sie erfolgt, darstellt, so kann man die Aenderung der Wärmeenergie als das Produkt zweier Faktoren auffassen, von denen einer die Temperatur ist. Diese entspricht dem Drucke, denn beide Werte sind Stärken, nicht Größen. Man erkennt diese Eigenschaft bei der Temperatur alsbald an dem Umstande, daß zwei Körper von gleicher Temperatur bei der Zusammenfügung nicht etwa die doppelte, sondern dieselbe Temperatur ergeben. Der andere Faktor, der eine Größe im engeren Sinne sein und sich addieren lassen muß, ist allerdings nicht so gut bekannt, wie das Volum, der entsprechende Faktor der Volumenergie.

Dies rührt daher, daß man sich bei der Wärme daran gewöhnt hat, die Energie selbst, nämlich die Wärmemenge zu betrachten, und daneben einen ihrer Faktoren, die Temperatur. Der andere Faktor ist bisher fast nur in der mathematischen Physik benutzt worden, obwohl er an sich dem Verständnis keine größeren Schwierigkeiten bietet, als etwa eine Elektrizitätsmenge oder eine Bewegungsgröße. Bei der Volumenergie ist es umgekehrt gewesen; hier sind die beiden Faktoren, der Druck und das Volum geläufige Begriffe, während die Volumenergie selbst viel ungeläufiger ist.

Man nennt den Kapazitätsfaktor der Wärmeenergie die Entropie. Da das Produkt aus Temperatur und Entropie die Energie ergeben muß, so erhält man umgekehrt die Entropie, wenn man die Energie durch die Temperatur dividiert. Werden also von einem Gramm Wasser beim Verdampfen unter Atmosphärendruck 536 Wärmeeinheiten aufgenommen (S. 111), so beträgt hierbei die Zunahme der Entropie, da die Siedetemperatur 100° C oder 373° A ist, $\frac{536}{373} = 1.44$ Entropieeinheiten.

Der kritische Punkt. Die eben betrachteten Verhältnisse geben zu einigen allgemeinen Fragen Anlaß. Einerseits wächst der Dampfdruck stets mit steigender Temperatur: geht dies unbegrenzt weiter? Andererseits kommen sich die Räumigkeiten von Flüssigkeit und Dampf mit steigender Temperatur immer näher und die Volumänderung bei der Verdampfung wird immer kleiner: wird sie schließlich Null? Und endlich wird auch die Verdampfungswärme oder die Entropieänderung mit steigender Temperatur immer geringer: wird sie auch schließlich gleich Null? Und endlich, finden die beiden letzten Uebergänge auf Null, falls sie eintreten, gleichzeitig oder an verschiedenen Punkten statt?

Diese Fragen sind folgendermaßen durch den Versuch beantwortet worden. Bei steigender Temperatur nimmt der Dampfdruck, d. h. der Druck des Dampfes, der mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht ist, nicht beständig zu, sondern die Dampf-

drucklinie hat ein ganz bestimmtes Ende bei einer höchsten Temperatur und einen höchsten Drucke. Diese beiden Werte treten ein, wenn die Räumigkeit des Dampfes gleich der Flüssigkeit geworden ist. In dem gleichen Punkte ist die Verdampfungs-

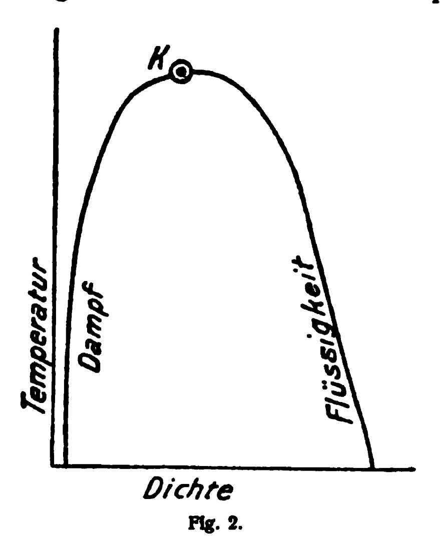


Fig. 2.

wärme und Entropieänderung gleich Null geworden und es hat überhaupt jeder Unterschied zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampfe aufgehört. Hiermit hört natürlich auch die Möglichkeit eines Nebeneinanderbestehens von Flüssigkeit und Dampf, und damit die Dampfdrucklinie auf. Oberhalb dieses Punktes gibt es keine Umwandlung von Flüssigkeit in Dampf mehr, und man kann beliebige Werte von Druck und Temperatur nebeneinander bestehen lassen.

In Fig. 2 sind diese Verhältnisse anschaulich dargestellt, indem die Dichten (nicht die Räumigkeiten) von Dampf und Flüssigkeit nebeneinander so eingetragen sind, daß für steigende Temperaturen die entsprechenden Werte immer höher zu liegen kommen. Die Dichten des Dampfes nehmen mit steigender Temperatur zu, die der Flüssigkeit ab; beide kommen einander immer näher und vereinigen sich schließlich in einem bestimmten Punkte.

Man nennt diesen Punkt den kritischen Punkt. In ihm besteht eine ganz bestimmte Temperatur und ein bestimmter Druck, die man die kritische Temperatur und den kritischen Druck nennt; das gemeinsame spezifische Volum im kritischen Punkte heißt das kritische Volum. Der kritische Punkt liegt gemäß dieser Darstellung dort, wo Flüssigkeit und Dampf identisch werden.

Die kritischen Werte hängen im übrigen von der Natur der Flüssigkeit ab. Und zwar finden sich kritische Temperaturen im ganzen Gebiete der Temperaturskala. Die kritischen Drucke sind enger begrenzt; sie liegen etwa zwischen 25 und 100 Atmosphären, je nach der Natur des Stoffes. Die kritischen Volume endlich bewegen sich um die Werte 1.5—5, zeigen also gleichfalls keine große Verschiedenheit. Die sind im allgemeinen um so größer, je höher die kritische Temperatur liegt.

Man kann die wesentlichste Erscheinung des kritischen Punktes, das Gleichwerden von

Flüssigkeit und Dampf beobachten, wenn man eine geeignete, leichtflüchtige Flüssigkeit luftfrei so in ein Glasrohr einschmilzt, daß sie etwa die Hälfte des Raumes einnimmt und dann erwärmt. Je höher die Temperatur steigt, um so geringer wird der Unterschied der untenliegenden Flüssigkeit und des darüber befindlichen Dampfes und bei der kritischen Temperatur verschwindet die Trennungsfläche zwischen beiden und das Innere des Rohres füllt sich gleichförmig an. Läßt man abkühlen, so tritt bei der kritischen Temperatur plötzlich ein eigentümlich rotbraun gefärbter dichter Nebel auf und alsbald sammelt sich die dichtere Flüssigkeit im unteren, der leichtere Dampf im oberen Teile des Rohres an.

Phasen. Die beschriebenen Aenderungen der Formart, welche die Stoffe durch Aenderungen der Temperatur und des Druckes erleiden, lassen sich beschreiben als Vorgänge, bei denen aus gleichteiligen Stoffen Gemenge entstehen. Beim Zusammendrücken und Abkühlen eines Gases entsteht aus dem gleichteiligen Gase ein Gemenge von Gas und Flüssigkeit, beim Abkühlen einer gleichteiligen Flüssigkeit entsteht ein Gemenge aus dieser und festem Stoff. Setzt man die Wärmeentziehung fort, so geht das Gemenge schließlich wieder in einen gleichteiligen Stoff über,*) indem der Bestandteil der ersten Formart verschwindet und nur die neuentstandene nachbleibt.

*) Bei Lösungen können hierbei wieder Gemenge entstehen, indem z. B. eine Salzlösung schliesslich ein Ge-

Die Bestandteile der Gemenge, welche durch derartige Umwandlung entstehen können, nennt man **Phasen**. Phasen sind also die gleichteiligen Stoffe, die in Gemengen vorkommen. Sie können reine Stoffe oder auch Lösungen sein. Ebenso wie bei der Definition der Stoffe im allgemeinen nimmt man auch bei der der Phasen auf die zufällige Gestalt und Menge keine Rücksicht und rechnet alle Teile des Gemenges, welche übereinstimmende spezifische Eigenschaften haben, als *eine* Phase.

Zwei und mehr Phasen befinden sich im Gleichgewicht, wenn sie nebeneinander bestehen, ohne gegenseitig ihre Eigenschaften zu ändern.

Hierzu ist zunächst erforderlich, daß sie gleichen Druck und gleiche Temperatur haben, da sonst ein unverändertes Nebeneinanderbestehen von vornherein ausgeschlossen ist. Außerdem sind aber noch gewisse andere Bedingungen erforderlich, über welche alsbald Mitteilung gemacht werden soll. Bringt man zwei oder mehr gleichteilige Stoffe zusammen, so bilden sie im allgemeinen nicht Phasen, die im Gleichgewicht sind, sondern sie beeinflussen sich gegenseitig, auch wenn Druck und Temperatur die gleichen waren. Die hierbei eintretenden Vorgänge bilden den Hauptbestandteil der Chemie.

---

menge von festem Wasser und festem Salz bildet. Für reine Stoffe gilt indessen das im Text gesagte allgemein und die Verhältnisse bei Lösungen werden später in dem entsprechenden Kapitel behandelt werden.

Freiheiten. Dadurch, daß wir Druck und Temperatur als veränderlich annehmen, können wir den Zustand der Stoffe in zweierlei Weise beeinflussen und erst wenn bestimmte Werte für beide gegeben sind, ist auch der Zustand bestimmt. Da über diese Werte (in einem gewissen Umfange, der durch das Auftreten anderer Formarten begrenzt ist) frei verfügt werden kann, drückt man sich auch so aus, daß ein jeder Stoff unter diesen Umständen zwei Freiheiten hat. Hierbei ist es gleichgültig, ob der Stoff ein reiner Stoff oder eine Lösung, und ob fest, flüssig oder gasförmig ist, wenn auch der Einfluss von Druck und Temperatur im ersteren Falle gering und im letzteren am größten ist.

Diese Verhältnisse ändern sich, wie wir gesehen haben, wenn eine zweite Phase anwesend ist. Stellen wir die Bedingung, daß Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen sollen, so haben wir damit über eine „Freiheit" verfügt und es bleibt nur eine nach. Damit steht in Uebereinstimmung, daß zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter Dampfdruck gehört, der nur von der Natur der Flüssigkeit abhängt. Haben wir also über die Temperatur in diesem Falle verfügt, so steht uns die Wahl des Druckes nicht mehr frei. Ebenso können wir die Temperatur nicht mehr frei wählen, wenn wir einen bestimmten Druck vorschreiben, sondern dieser kann nur einen gewissen Wert, den Siedepunkt der Flüssigkeit bei dem fraglichen Drucke haben. Versuchen wir

zwangsweise einen anderen Druck oder eine andere Temperatur einzuführen, so verschwindet eine der Phasen.

Wir können hieraus schließen, daß die Bestimmung, daß eine zweite Phase neben einer gegebenen bestehen soll, gleichwertig mit der Verfügung über eine Freiheit ist, und daß daher die Summe der Phasen und Freiheiten eine bestimmte Zahl ist. Wie groß diese Zahl ist, hängt davon ab, ob reiner Stoff oder eine Lösung vorliegt. Da die einfachsten Beziehungen bei den reinen Stoffen eintreten, so betrachten wir zunächst deren Verhalten.

Entsteht aus einem reinen Stoffe durch passende Aenderung von Druck und Temperatur eine zweite Phase, so sind die Eigenschaften der beiden Phasen festgelegt. Denn wenn wir auch durch Aenderung des Volums oder Entropie (S. 112) die Anteile beliebig ändern, in welchen beide Phasen nebeneinander bestehen, so bleibt doch die Beschaffenheit jeder Phase hierdurch ganz unverändert. Denn dies ist ja die Definition der reinen Stoffe, daß sie ihre Beschaffenheit bei teilweiser Umwandlung in eine andere Phase nicht ändern. Es besteht also keine weitere Freiheit oder Veränderlichkeit mehr.

Nun ist die Zahl der Freiheiten einer einzelnen Phase zwei, indem man ihr einen beliebigen Druck und eine beliebige Temperatur (innerhalb der Grenzen, wo der Stoff seine Formart beibehält) geben kann. Stellt man die Bedingung, daß eine zweite Phase im Gleichgewicht neben

der ersten bestehen soll, so ist das gleich der Verfügung über eine Freiheit, es bleibt also nur eine übrig. Dies ist ein anderer Ausdruck für die früher (S. 102) beschriebene Tatsache, daß es beim Gleichgewicht zweier Phasen eines reinen Stoffes für jeden Druck nur eine bestimmte Temperatur (und umgekehrt) gibt, bei der beide Phasen nebeneinander bestehen können. Fügt man noch eine dritte Phase hinzu, so hat man damit über die letzte Freiheit verfügt, und wir werden sehen, daß bei einem reinen Stoffe drei Phasen in der Tat nur bei einem einzigen Werte von Druck und Temperatur möglich sind.

Nimmt man in jedem Falle die Summe der Phasen und Freiheiten, so erhält man immer die Zahl drei. Denn eine Phase hat zwei Freiheiten, zwei Phasen haben eine und drei keine. Bei reinen Stoffen besteht somit das Gesetz, daß die Summe der Phasen und Freiheiten gleich drei ist. Man nennt es das Phasengesetz.

Für Lösungen gilt dies Gesetz nicht. Dies rührt daher, daß bei einer Lösung zwei Phasen nicht nur bei einer Temperatur im Gleichgewicht sein können, wenn der Druck gegeben ist, sondern bei unbegrenzt vielen. Denn eine Lösung ist ja dadurch gekennzeichnet, daß ihr Siedepunkt bei konstantem Druck nicht konstant bleibt, wenn man mehr und mehr von der zweiten Phase entstehen läßt, sondern in dem Maße ansteigt, als die Umwandlung fortschreitet. Dasselbe gilt für den Druck, wenn man die Temperatur konstant

hält. Bei einer Lösung ist also die Zahl der Freiheiten größer, als bei einem reinen Stoffe. Um wieviel sie größer ist, hängt von der Natur der Lösung ab und wird später eingehender erörtert werden. Doch sei schon hier bemerkt, daß die Lösungen durch die Anzahl der Freiheiten, welche sie bei Anwesenheit anderer Phasen besitzen, in verschiedene Klassen geteilt werden. Solange eine Lösung keine zweite Phase neben sich hat, besitzt sie nur zwei Freiheiten, nämlich die von Druck und Temperatur, ganz wie ein reiner Stoff.

Sublimation. In einigen wenigen Fällen entsteht aus einem Gase bei Erniedrigung der Temperatur nicht eine Flüssigkeit, sondern ein fester Körper; umgekehrt gehen solche feste Körper beim Erwärmen in Gas oder Dampf über. Die Gesetze, denen diese Umwandlungen unterliegen, sind von ganz derselben Form, wie die bei der Umwandlung von Gas in Flüssigkeit und umgekehrt. Das heißt, jeder Temperatur entspricht bei reinen Stoffen ein besonderer Druck, bei welchem Dampf neben dem festen Körper bestehen kann. Man pflegt die Ausscheidung fester Körper aus Dämpfen Sublimation zu nennen.

Verfolgt man die Dampfdruckkurve eines festen Körpers in immer höhere Drucke und Temperaturen, so gelangt man nicht bis zum kritischen Punkte, sondern in allen bisher bekannten Fällen trifft vorher eine Umwandlung des festen Körpers in einen flüssigen oder eine Schmelzung ein. Die

so entstandene Flüssigkeit hat alsdann ihre eigene Dampfdrucklinie, die im kritischen Punkte endet.

Im Falle der Lösungen treten insofern hier besondere Verhältnisse ein, als alle Gase ineinander unbeschränkt löslich sind, während bei festen Körpern gegenseitige Löslichkeit eine verhältnismäßig seltene Erscheinung ist. Wenn daher aus einer gasförmigen Lösung sich verschiedene feste Körper durch Abkühlung oder Druckerhöhung absetzen, so bilden diese meist keine Lösung, sondern ein Gemenge von mehreren festen Körpern. Die entsprechenden allgemeinen Beziehungen werden später bei der allgemeinen Betrachtung der Lösungen auseinander gesetzt werden.

Ueberschreitungen. Bei den vorstehenden Betrachtungen ist stillschweigend angenommen worden, daß wenn die Bedingungen von Druck und Temperatur eintreten, bei denen eine neue Phase bestehen kann, diese sich auch bildet. Diese Voraussetzung ist nicht ganz zutreffend, denn es sind Fälle bekannt, in denen eine solche Bildung ausbleibt, Wohl aber kann man sagen, daß wenn unter solchen Umständen etwas von der neuen Phase anwesend ist, die fragliche Bildung jedenfalls stattfindet, und zwar in dem Maße, als den vorhandenen Bedingungen entspricht. Daraus ergibt sich, daß die Abwesenheit von Spuren der neuen Phase notwendig ist, damit die Bildung einer neuen Phase unter Bedingungen ausbleibt, bei denen sie bestehen könnte.

So kann man Wasser unter besonderen Vorsichtsmaßregeln über 100° hinaus erhitzen, ohne daß es siedet oder in Dampf übergeht. Wenn man Wassertropfen luftfrei in erhitztes Fett oder Oel bringt, so kann man die Temperatur um viele Grade über 100° steigern, ohne daß sich die gasförmige Phase bildet. Erhitzt man weiter und weiter, so pflegt die Verdampfung plötzlich einzutreten, und infolge der hohen Temperatur bildet sich augenblicklich eine sehr große Dampfmenge unter den Erscheinungen einer Exposion.

Ebenso kann Wasserdampf bei Drucken bestehen, die größer sind, als der Dampfdruck, bei welchem es mit flüssigem Wasser im Gleichgewicht ist. Es ist nicht leicht, einen entsprechenden Laboratoriumsversuch auszuführen, doch finden solche Vorgänge oft in der Natur statt, wenn Luftmengen, die Wasserdampf enthalten, sich infolge der Witterungsverhältnisse abkühlen. Kommt solcher Wasserdampf mit flüssigem Wasser (in Gestalt von Regen oder Nebel) zusammen, so erfolgt gleichfalls eine plötzlich Zustandsänderung, die zu Regengüssen und Gewittern führt.

Diese Tatsachen stehen mit dem Phasengesetz in Uebereinstimmung und dienen zu seiner Erläuterung. Solange flüssiges Wasser ohne Dampf anwesend ist, liegt nur eine Phase vor, und Druck und Temperatur sind frei. Eine Spur der anderen Phase bringt alsbald die neue Bedingung hervor, daß zwei Phasen nebeneinander bestehen und eine der vorhandenen Freiheiten verschwindet.

Man erreicht solche Zustände, in denen eine neue Phase bestehen könnte, aber sich tatsächlich nicht bildet, durch Ueberschreitung der Sättigungs- oder Gleichgewichtszustände (S. 100) und nennt sie daher übersättigte. Da sie zwar für sich bestehen können, aber eine plötzliche Umwandlung erleiden, so wie etwas von der möglichen Phase hinzugebracht wird, so sind sie nicht beständig oder stabil im strengen Sinne; man nennt sie deshalb metastabil. Je weiter die Ueberschreitung geführt wird, um so leichter bildet sich durch allerlei Umstände die neue Phase und es gibt eine Grenze derart, daß bei weiterer Uberschreitung die neue Phase freiwillig auftritt, d. h. ohne Zubringen einer kleinen Menge dieser Phase. Diesen Zustand nennt man labil.

Durch alle diese Zustände hindurch behält der Dampf seine spezifischen Eigenschaften bei oder ändert sie stetig gemäß dem Einflusse von Druck und Temperatur. Denn alle diese Zustände sind nur inbezug auf das Auftreten einer anderen Phase gekennzeichnet und sind daher nicht Zustände des Dampfes für sich, sondern nur solche des Dampfes im Verhältnis zu der neuen Phase. Demgemäß ist z. B. der Sättigungspunkt eines Dampfes keineswegs durch irgend eine Besonderheit seiner spezifischen Eigenschaften ausgezeichnet. Es ist nötig, dies hervorzuheben, weil über diesen Punkt mancherlei Irrtümer bestehen.

b) Das Gleichgewicht fest-flüssig.

Erstarren und Schmelzen. Aus den vorstehenden Darlegungen ergibt sich das Verhalten der Flüssigkeiten bei Erhöhung der Temperatur oder Verminderung des Druckes: sie gehen in Gase über. Wie haben nunmehr zu untersuchen, was aus den Flüssigkeiten wird, wenn man ihre Temperatur erniedrigt und ihren Druck erhöht. Zunächst sei der erste Fall erörtert.

Flüssigkeiten gehen bei der Abkühlung allgemein in feste Körper über oder erstarren. Durch die in den letzten Jahren erreichten sehr tiefen Temperaturen hat man diesen Satz als ganz allgemein erweisen können.

Diese Umwandlung aus einer Formart in die andere ist völlig ähnlich der aus dem Gaszustande in den flüssigen. Auch hier haben wir zwei Fälle: entweder geht die ganze Umwandlung vollständig bei einer bestimmten Temperatur, dem Erstarrungspunkte, vor sich, oder die Temperatur sinkt während der Umwandlung mehr und mehr, so daß die Erstarrung innerhalb eines Temperaturgebietes von endlicher, zuweilen sehr großer Ausdehnung erfolgt. Im ersten Falle haben wir es mit einem reinen Stoffe, im zweiten mit einer Lösung zu tun.

Es tritt alsbald die Frage auf, ob ein Stoff, der sich bei der Verdampfung als eine Lösung erwiesen hatte, indem er einen veränderlichen Siedepunkt aufwies, auch beim Erstarren als Lösung verhält, indem er einen veränderlichen Erstarrungs-

punkt aufweist. Die Antwort lautet bejahend: ein Stoff, der nach dem einen Verfahren als Lösung gekennzeichnet ist, erweist sich auch als Lösung nach dem anderen Verfahren. Der Charakter als reiner Stoff oder Lösung ist also allgemein bestimmbar.

Die Umkehrung des Erstarrungsvorganges ist die Schmelzung, der Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen. Auch hier gelten genau die gleichen Gesetze: entweder erfolgt die ganze Schmelzung bei konstanter Temperatur, dem Schmelzpunkte, und wir haben es mit einem reinen Stoffe zu tun, oder sie erfolgt bei ansteigender Temperatur innerhalb eines endlichen Gebietes, und wir haben es mit einer Lösung zu tun.

Die Tatsache, daß reine Stoffe, z. B. reines Wasser bei ganz konstanter Temperatur schmelzen und erstarren, ist schon sehr früh beobachtet worden und hat dazu geführt, den Schmelzpunkt des Wassers als unteren Fundamentalpunkt bei der Herstellung von Thermometern und der Definition der Temperatur zu benutzen. Umgekehrt dient der Schmelzpunkt ähnlich wie der Siedepunkt (S. 100) als Kennzeichen eines reinen Stoffes, bzw. um zu prüfen, ob ein vorgelegter Stoff rein oder eine Lösung ist. Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt fallen bei reinen Stoffen zusammen, denn es handelt sich in beiden Fällen um die Temperatur, bei welcher die flüssige Phase mit der festen im Gleichgewicht ist.

Einfluss des Druckes. Da beim Schmelzen oder Erstarren ein Gebilde aus zwei Phasen vorliegt, so wird man nach dem Phasengesetz noch eine Freiheit erwarten, denn die Summe der Phasen und Freiheiten ist drei. Man wird mit anderen Worten erwarten, daß der Schmelzpunkt vom Drucke abhängig ist.

Die Beobachtung schien zuerst das Gegenteil zu ergeben. Nachdem schon lange erkannt worden war, daß die Aenderungen des Barometerstandes einen sehr leicht zu beobachtenden Einfluß auf die Siedetemperatur des Wassers haben, konnte man doch keinen Einfluß des Barometerstandes auf dessen Schmelztemperatur nachweisen. Erst als sehr viel grössere Druckänderungen angewendet wurden, gelang es, Verschiebungen des Schmelzpunktes zu beobachten. Von den Erscheinungen beim Verdampfen der Flüssigkeiten unterscheiden sich diese außer durch ihre Kleinheit auch noch dadurch, das eine Druckvermehrung bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung des Schmelzpunktes ergibt, während der Siedepunkt bei Erhöhung des Druckes immer steigt.

Beide Tatsachen, der geringe Einfluß des Druckes und die Verschiedenheit des Sinnes erklären sich aus folgendem Umstande. Bei der Verdampfung nimmt das Volum der Flüssigkeit immer zu, und zwar meist in sehr großem Betrage; Wasser bildet z. B. beim Siedepunkte unter Atmosphärendruck etwa ein 1200-faches Dampfvolum. Beim Schmelzen dagegen ist die Volum-

änderung stets sehr gering; meist nimmt das Volum etwas zu; in einzelnen Fällen, insbesondere beim Wasser dagegen ab, denn Eis hat eine geringere Dichte als Wasser, da es auf diesem schwimmt. Von dem Sinne und dem Betrage der Volumänderung ist aber der Einfluß abhängig, welchen der Druck auf das Gleichgewicht hat. Daher ist beim Sieden dieser Einfluß groß und immer positiv, d. h. Druck und Temperatur steigen gleichzeitig. Andererseits ist dieser Einfluß beim Schmelzen klein, und ist positiv bei den meisten Stoffen, welche ihr Volum beim Schmelzen etwas vermehren, er ist aber negativ beim Wasser, welches sein Volum beim Schmelzen vermindert. Eine Druckzunahme um eine Atmosphäre erniedrigt den Schmelzpunkt des Wassers um 0.0073° C; es ist also sehr erklärlich, daß die Aenderungen des Barometerstandes keinen messbaren Einfluß auf den Schmelzpunkt des Wassers zur Beobachtung gebracht haben, da sie meist nicht mehr als ein Zehntel einer Atmosphäre betragen.

Ebenso wie es eine Dampfdrucklinie gibt, welche den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temperatur für einen bestimmten reinen Stoff zum Ausdruck bringt, so gibt es eine Schmelzdrucklinie. Diese umfaßt auch bei bedeutenden Druckänderungen nur ein sehr kleines Temperaturgebiet in der Nähe des gewöhnlichen Schmelzpunktes, da man Drucke oberhalb einiger Tausend Atmosphären kaum herzustellen und zu messen vermag. Deshalb kann auch über etwaige kritische

Erscheinungen (S. 115) bei der Umwandlung eines festen Körpers in eine Flüssigkeit und umgekehrt nichts Bestimmtes gesagt werden.

Ueberkaltung. Beim Uebergange aus dem flüssigen Zustande in den festen treten gleichfalls sehr leicht Ueberschreitungserscheinungen ein, die man in diesem Falle Ueberkaltung nennt. Das heißt, man kann Flüssigkeiten unter ihrem Erstarrungspunkt abkühlen, ohne daß sie erstarren, wenn man nur die Anwesenheit jeder Spur der festen Phase sorgfältig vermeidet. Diese Ueberkaltung kann bis zu einem gewissen Grade weiter getrieben werden, schließlich geht aber der metastabile Zustand in den labilen über und die Erstarrung erfolgt freiwillig.

Die umgekehrte Ueberschreitung, die Erwärmung eines festen Körpers über seine Schmelztemperatur, ohne daß er schmilzt, ist bisher noch nicht mit Sicherheit in einem einfachen Falle ausgeführt worden. Sachlich läßt sich kein allgemeiner Grund erkennen, warum sie nicht auch möglich sein sollte; wohl aber läßt es sich begreifen, daß es schwierig ist, die Bedingung herzustellen, daß jede Spur einer entsprechenden flüssigen Phase ausgeschlossen ist und bleibt.

Das Verschiebungsgesetz. Die eben dargelegten Beziehungen zwischen den Volumänderungen bei den Aenderungen der Formart und dem Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht sind Einzelfälle eines allgemeinen Gesetzes, welches alle Gleichgewichte dieser Art beherrscht, indem

es den allgemeinsten Ausdruck des Gleichgewichtsbegriffes selbst darstellt. Damit nämlich ein Gebilde seinen Zustand nicht ändert, muß in ihm eine Ursache vorhanden sein, welche bei Zustandsänderungen das Gebilde wieder dem früheren Zustande zutreibt. Wenn z. B. eine schwere Masse an einem Seil aufgehängt ist, nimmt sie eine solche Gleichgewichtslage an, daß jede Entfernung aus dieser Lage mit Arbeitsleistung verbunden ist, daß somit bei jeder derartigen Bewegung eine Gegenwirkung entsteht, welche die Masse wieder in die Gleichgewichtslage zurücktreibt.

Gerade so verhalten sich auch die hier betrachteten Gleichgewichte. Versucht man ihren Zustand zwangsweise zu ändern, so entstehen solche Vorgänge, die sich diesem Zwange widersetzen. Verkleinert man also bei dem Gemenge von Wasser und Eis das Volum zwangweise, so werden solche Aenderungen eintreten, daß die dadurch hervorgebrachte Drucksteigerung möglichst unwirksam gemacht wird, d. h. es werden die mit Volumverminderung verbundenen Vorgänge eintreten. In diesem Falle muß ein Teil des Eises schmelzen, weil dessen Volum größer ist, als das des daraus entstehen den Wassers. Beim Einschmelzen wird aber Wärme gebunden und die Temperatur erniedrigt sich, bis ein neues Gleichgewicht entsteht. Es entspricht also dem höheren Drucke eine niedrigere Temperatur. Macht man den Versuch mit einem anderen Stoff, der sich beim Schmelzen ausdehnt, z. B. Paraffin, so kann

eine Volumverminderung nur eintreten, wenn ein Teil des Stoffes erstarrt. Hierbei wird aber Wärme frei, und die Temperatur steigt. Das neue Gleichgewicht für höheren Druck liegt also bei höherer Temperatur.

Bei der Umwandlung von Flüssigkeit in Dampf sind die Verhältnisse insofern einfacher, als stets Volumvermehrung und niemals das Gegenteil eintritt. Infolgedessen liegt stets der zweite Fall vor, denn bei der Volumverminderung muß Dampf verschwinden, hierdurch wird aber Wärme entwickelt, und das neue Gleichgewicht für höheren Druck liegt bei höherer Temperatur.

c) **Das Gleichgewicht der drei Formarten.**

Der dreifache Punkt. Da in den Gebilden, die aus zwei Phasen bestehen, bei reinen Stoffen noch eine Freiheit vorhanden ist, so können wir über diese verfügen, indem wir noch eine dritte Phase daneben bestehen lassen. Hiermit ist über alle Freiheiten verfügt und es muß daher geschlossen werden, daß ein solcher Zustand für einen gegebenen reinen Stoff nur bei einer einzigen Temperatur und einem einzigen Druck möglich ist, da eben für deren Aenderung keine Freiheit mehr besteht.

Vergegenwärtigen wir uns einen derartigen Fall beispielsweise beim Wasser. Haben wir flüssiges Wasser neben Dampf, so können diese bei sehr verschiedenen Temperaturen nebeneinander bestehen. Soll aber noch festes Wasser

oder Eis zugegen sein, so kann diese Temperatur nur in der Nähe von 0° liegen, weil auch sehr starke Druckänderungen den Schmelzpunkt nur wenig ändern. Die Forderung, daß Dampf zugegen sein soll, ergibt, daß der Druck sehr klein sein muß, denn Wasserdampf kann neben flüssigem Wasser bei 0° nur bei einem Drucke von 0.458 cm Quecksilber bestehen (S. 103). Bei diesem Drucke ist die Schmelztemperatur des Eises + 0.0074°. Denn die Temperatur 0° ist als die Schmelztemperatur unter Atmosphärendruck definiert, und da Druckverminderung den Schmelzpunkt beim Eise erhöht, und zwar um 0.0074° für jede Atmosphäre, so liegt der Schmelzpunkt unter dem Drucke Null bei + 0.0074°. Beim Drucke von 0.458 cm würde er um 0.458/76 dieses Betrages niedriger liegen; diese Korrektur beträgt aber, wie man leicht berechnet, so wenig, daß die Zahl 0.0074° durch sie nicht geändert wird.

Somit bestehen Eis, Wasser und Wasserdampf nebeneinder beim Drucke 0.0458 cm und der Temperatur + 0.0074°. Einen solchen Punkt, bei welchem drei Phasen eines reinen Stoffes nebeneinander bestehen, nennt man einen dreifachen Punkt. Jedem reinen Stoffe kommt, allgemein gesprochen, ein solcher dreifacher Punkt zu, wenn auch in manchen Fällen unsere experimentellen Hilfsmittel es nicht erlauben, ihn zu erreichen oder herzustellen.

Das Gleichgewichtsgesetz. Gegen die vorstehende Darlegung kann noch ein Einwand er-

hoben werden, dessen Erörterung uns zu wichtigen allgemeinen Betrachtungen führt. Es war angegeben worden, daß der Dampfdruck des Wassers beim dreifachen Punkt 0.458 cm beträgt. Nun hat auch das Eis einen Dampfdruck von bestimmtem Betrage, und es muß gefragt werden, wie groß denn der Dampfdruck des Eises bei derselben Temperatur ist. Er kann offenbar entweder gleich dem Dampfdrucke des Wassers sein, oder von diesem verschieden.

Nehmen wir an, der Dampfdruck des Eises sei von dem des Wassers bei dreifachen Punkt verschieden. Dann müssen wir schließen, daß beim dreifachen Punkt kein Gleichgewicht bestehen kann, d. h. daß der Zustand dort nicht unveränderlich in der Zeit ist. Denn wäre etwa der Dampfdruck des Wassers größer, als der des Eises, so müßte unaufhörlich Wasser verdampfen und sich als Eis niederschlagen. Denn gesetzt der Raum wäre anfangs mit Wasserdampf vom Drucke des Wasser erfüllt, so würde dieser Dampf in bezug auf das Eis übersättigt sein, d. h. er wäre größer, als dem Gleichgewichte mit Eis entspricht und es müßte daher solange Dampf in Eis übergehen, bis der diesem zukommende Druck hergestellt ist. Dann aber ist der Raum in bezug auf flüssiges Wasser mit Dampf nicht gesättigt und es müßte neues Wasser verdampfen. In solcher Weise müßte, falls die Temperatur konstant erhalten wird, schließlich alles Wasser verdampfen und in Eis übergehen, d. h. es könnte

unter diesen Umständen nicht Wasser neben Dampf und Eis bestehen.

Ganz dieselbe Ueberlegung läßt sich bei der entgegengesetzten Annahme durchführen, daß der Dampfdruck des Eises größer sei als der des Wassers bei derselben Temperatur. Dann könnte kein Eis neben Wasser und Dampf bestehen.

Nun lehrt aber die Erfahrung, daß es wirklich möglich ist, dreifache Punkte herzustellen, die von der Zeit unabhängig und wirkliche Gleichgewichtszustände sind. Der Schluß aus dieser erfahrungsmässigen Tatsache ist, daß beim dreifachen Punkte der Dampfdruck der festen und der flüssigen Phase gleich sein muß.

Man kann diese Ueberlegung in einen allgemeinen Ausdruck zusammenfassen. Wenn man das tatsächliche Bestehen irgend eines Gleichgewichtszustandes beobachtet, so darf man immer schließen, daß für jede denkbare Aenderung dieses Zustandes solche Bedingungen bestehen, welche eine tatsächliche Aenderung ausschließen. Denn beständen solche Bedingungen für irgendeinen möglichen Weg des Ueberganges nicht, so brauchen wir das Gebilde nur so anzuordnen, daß der Uebergang eintreten könnte (gewöhnlich befindet es sich ohne dies bereits in einem solchen Zustande), und wir können dann aus dem Ausbleiben des Ueberganges schließen, daß in der Tat solche Bedingungen bestehen, welche den Uebergang nicht stattfinden lassen. In dem vorliegenden Falle sind diese Bedingungen

die Gleichheit der Dampfdrucke der beiden nebeneinander bestehenden Phasen.

Man kann diese Ueberlegungen in den kurzen Satz zusammenfassen: was auf eine Weise im Gleichgewicht ist, ist auf alle Weise im Gleichgewicht.

Dieser Satz ist sehr fruchtbar für die Aufdeckung von zahlenmäßigen Beziehungen. Haben wir an irgendeinem Gebilde, sei es auch noch so verwickelt, festgestellt, daß es sich im Gleichgewichtszustande befindet, so können wir für irgendeine Aenderung des Gebildes die entsprechenden Wege ansetzen und für jeden Weg verlangen, daß die maßgebenden Werte sich so ausgleichen, daß der Vorgang nicht stattfindet. Jeder führt Weg also zu einer Gleichung zwischen diesen maßgebenden Werten und damit zu einer Aufstellung zahlenmäßiger Beziehungen zwischen den entsprechenden Eigenschaften. Wir werden später Gelegenheit haben, diese etwas abstrakten Betrachtungen an weiteren Beispielen in ihrer Anwendbarkeit zu erläutern.

Bei der Anwendung dieses Grundsatzes liegt durchaus nicht der Fall vor, daß naturgesetzliche Beziehungen auf logische oder mathematische Weise ohne Benutzung der Erfahrung abgeleitet würden. Die Erfahrung, welche jedesmal vorliegen muß, ist der Nachweis, das tatsächlich ein Gleichgewicht besteht, d. h. wir müssen das Gebilde beobachten und feststellen, daß es bei konstanten Verhält-

nissen von Druck und Temperatur seinen Zustand nicht ändert. Die mittelst jenes Grundsatzes abgeleiteten Einzelsätze sind dann ebensoviele Ausdrücke der experimentellen Tatsache des Gleichgewichts, welche sie alle umfaßt.

Die Dampfdrucklinien beim dreifachen Punkte. Die oben angestellten Ueberlegungen lassen sich auch umkehren und zu dem Schlusse benutzen, das außerhalb des dreifachen Punktes die Dampfdrucke von Eis und Wasser verschieden sein müssen. Denn außerhalb dieses Punktes sind Eis und Wasser neben Dampf nicht im Gleichgewicht, sondern bei niedrigerer Temperatur gefriert das Wasser und verwandelt sich in Eis, während, während bei höherer das Eis schmilzt. Aus der Tatsache, daß bei niedrigerer Temperatur Wasser neben Eis nicht beständig ist, sondern sich in Eis verwandelt, muß man schließen, daß der Dampfdruck des Wassers größer ist. Wenn sich daher Wasser neben Eis auch ohne unmittelbare Berührung in einem Dampfraume unterhalb $+ 0.0074^{\circ}$ befindet, so destilliert wegen des höheren Dampfdruckes des Wassers dieses zum Eise, und zwar so lange, bis alles Wasser verdampft und in Eis übergegangen ist. Der Versuch hat in der Tat diesen Schluss bestätigt. Umgekehrt hat Eis oberhalb $+ 0.0074^{\circ}$ einen höheren Dampfdruck als Wasser, und daher würde auch bei nicht unmittelbarer Berührung das Eis verdampfen und sich als Wasser niederschlagen, bis alles verschwunden ist.

Die Gesamtheit dieser Ueberlegungen kommt zur Anschauung, wenn man die Dampfdrucklinien des Eises und des Wassers in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur aufzeichnet, wie dies in Fig. 3 geschehen ist. Die Linien sind für Wasser und Eis entsprechend bezeichnet und beide schneiden

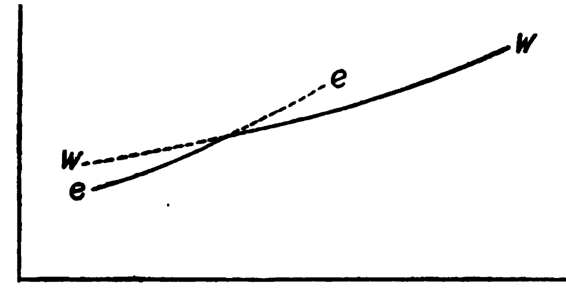


Fig. 3.

sich bei $+0.0074^{0}$, indem dort die beiden Dampfdrucke gleich werden.

Was hier der Anschaulichkeit wegen für Wasser in seinen verschiedenen Formarten dargelegt wurde, gilt für alle anderen reinen Stoffe, soweit deren dreifache Punkte der Herstellung und Messung zugänglich sind.

d) Das Gleichgewicht fest-fest.

Allotropie. Während ein gegebener Stoff nur auf eine Art ein Gas oder eine Flüssigkeit sein kann, ist die Anzahl seiner festen Arten nicht beschränkt. Falls ein Stoff in verschiedenen festen Formarten auftreten kann, stehen diese zueinander in derselben Beziehung, wie die anderen Fomarten selbst: wie es eine bestimmte Temperatur

gibt, bei welchem ein Stoff schmilzt, so gibt es eine bestimmte Temperatur, bei welcher eine feste Form eines Stoffes in eine andere feste Form übergeht.

Man sieht diese Erscheinung sehr deutlich beim Quecksilberjodid. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur ein scharlachroter Stoff, der seine Farbe ohne wesentliche Aenderung beim Erwärmen beibehält, bis die Temperatur auf 126° gestiegen ist. Sowie er darüber erwärmt wird, verschwindet seine rote Farbe und macht einer schwefelgelben Platz. Gleichzeitig ändern sich alle seine anderen Eigenschaften: seine Kristallform, seine Dichte, Härte usw. Läßt man die Temperatur wieder sinken, so macht sich die entgegengesetzte Umwandlung geltend: aus dem gelben festen Stoffe wird wieder der rote, und alle diesem zukommendem Eigenschaften treten wieder auf.

Wir haben es also mit einer Aenderung zu tun, welche ganz den gewöhnlichen Aenderungen der Formart entspricht. Auch bei genauerer Untersuchung erweist sich, daß diese Art der Aenderungen grundsätzlich in keiner Weise von den vorherbeschriebenen verschieden ist. Somit muß man derartige Aenderungen, welche man allotrope genannt hat, den allgemeinen Aenderungen der Formart anreihen. Da wie erwähnt bei den amorphen Formen, der flüssigen und der gasigen, solche Unterschiede nicht vorkommen, so wird man allgemein sagen: ein jeder Stoff kann grund-

sätzlich eine gasige, eine flüssige und mehrere feste Formarten haben.

Einfluss des Druckes. Bei der Temperatur, bei welcher die eben beschriebene allotrope Umwandlung einer festen Form in die andere erfolgt, können beide Formen nebeneinander bestehen, während unterhalb und oberhalb dieser Temperatur, der Umwandlungstemperatur, nur die eine oder die andere Form beständig ist. Ganz ähnlich wie beim Siede- und Schmelzpunkte muß man erwarten, daß auch der allotrope Umwandlungspunkt sich mit dem Drucke verschiebt. Da bei solchen Umwandlungen im allgemeinen nur eine geringe Aenderung des Volums erfolgt, so ist auch nur ein geringer Einfluß des Druckes auf diese Temperatur zu erwarten. Im übrigen wird stets, wie beim Sieden und Schmelzen, Wärme aufgenommen, wenn der Stoff aus dem Zustande, der bei niederer Temperatur beständig ist, in den bei höherer Temperatur beständigen übergeht. Folglich hat der Druck ganz den gleichen Einfluß auf den Umwandlungs- wie auf den Schmelzpunkt: durch die Erhöhung des Druckes wird die Umwandlungstemperatur in solchem Sinne verschoben, daß der die Form, welche das kleinere Volum hat, bei höherer Temperatur beständiger wird. Hat also die Form, die dem höheren Temperaturgebiet angehört, das kleinere Volum, so wird die Umwandlungstemperatur durch Druck erniedrigt, hat sie ein größeres Volum, so steigt die Umwandlungstemperatur mit dem Drucke.

Beide Einflüsse sind sehr klen, doch hat man sie nahhweisen können und sie haben sich stets so verhalten, wie die Theorie sie voraussehen ließ.

Ueberschreitungserscheinungen. Insofern sind die allotropischen Erscheinungen von denen des Siedens und Schmelzens quantitativ verschieden, als sie sehr viel leichter zu Ueberschreitungen führen, so daß auch solche Formen, welche unter den vorhandenen Umständen unbeständig sind, dennoch sehr lange bestehen können und sich auch in Berührung mit der beständigen Form nur sehr langsam umwandeln.

Hierdurch kommt es, daß man derartige unbeständige Formen vielfach beobachten kann, ohne daß ihre Unbeständigkeit zutage tritt. Das Phasengesetz besagt ja, daß im allgemeinen bei gegebenen beliebigen Bedingungen von Druck und Temperatur nur eine einzige Formart bestehen kann. Die Existenz von zweien nebeneinander ist an eine Reihe von zusammengehörigen Werten von Druck und Temperatur gebunden und drei können nur bei einer einzigen Temperatur nebeneinander bestehen. Demgemäß dürfte man zwei allotrope Formen eines Stoffes nur in der nächsten Nähe der Umwandlungstemperatur beobachten können und im übrigen dürfte nur eine einzige feste Form beständig sein. Statt dessen kennt man beispielsweise drei feste Formen des Kohlenstoffs als Diamant, Graphit und Kohle, ohne daß zwei von diesen Formen eine Tendenz zeigen, zugunsten

der dritten zu verschwinden. Ebenso ist der Phosphor in zwei Formen, als roter und als gelber bekannt, die beide bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange aufbewahrt werden können, ohne daß die eine sich in die andere verwandelt. Doch zeigt sich hier bereits der Umstand, daß der gelbe Phosphor eine gewisse Neigung zeigt, in den roten überzugehen (welcher tatsächlich die beständige Form ist), wenn auch dieser Uebergang nur sehr langsam von statten geht.

Es handelt sich hier in der Tat um den Umstand, daß derartige Umwandlungen niemals augenblicklich erfolgen, sondern eine gewisse Zeit brauchen. Während bei den anderen Veränderungen der Formart diese Umwandlungszeit sehr kurz ist, und beispielsweise das Schmelzen fast nur von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die erforderliche Wärme zugeführt wird, ist sie bei den allotropen Umwandlungen allgemein größer und in einzelnen Fällen so groß, daß eine nachweisbare Umwandlung überhaupt nicht beobachtet worden ist. Da indessen solche Fälle sich in eine stetige Reihe mit anderen, bei denen eine Umwandlung nachweisbar ist, bringen lassen und oft auch durch Erhöhung der Temperatur (wodurch im allgemeinen die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr stark vergrößert wird) eine messbare Umwandlungsgeschwindigkeit erreicht werden kann, so ist man berechtigt, auch hier die Umwandlung als tatsächlich stattfinden, nur zu langsam für unsere Beobachtung erfolgend anzusehen.

Immerhin liegt in einer solchen Annahme eine Ueberschreitung der Erfahrung und man macht sie nur, weil man keinen Grund kennt, welcher solche Fälle von den gewöhnlichen wesentlich verschieden machen könnte.

Das Stufengesetz. Zur Beobachtung von solchen Zuständen, die in Berührung mit einer anderen Form desselben Stoffes unbeständig erscheinen, gelangt man auf zweierlei Weise. Einmal dadurch, daß man zunächst den Stoff in einer Form herstellt, in welcher er beständig ist, und sodann Temperatur oder Druck oder beide derart ändert, daß das Gebiet der Beständigkeit verlassen wird. Wird dann die Anwesenheit der neuen Phase, die in diesem Gebiete beständig wäre, vermieden, so kann man je nach Umständen kürzere oder längere Zeit, zuweilen unbegrenzt lange den weniger beständigen Zustand erhalten. Solche Zustände sind (S. 124) metastabile genannt worden.

Zweitens aber gibt es Formen, welche überhaupt kein Gebiet der Beständigkeit innerhalb der erreichbaren Drucke und Temperaturen haben, die wir dennoch kennen. Eine solche Form ist z. B. der gelbe Phosphor. Soweit wir bisher die Verhältnisse überschauen können, ist unter allen Umständen, unter denen wir den gelben Phosphor kennen, der rote weit beständiger, und dennoch ist der gelbe nicht nur bekannt, sondern er ist auch viel früher bekannt gewesen, als der rote.

Denn man erhält bei der chemischen Darstellung des Phosphors zunächst immer den gelben und nicht den roten. Hier ist es nicht möglich, daß diese Form bei einer Verschiebung des Beständigkeitsgebietes übrig geblieben ist, sondern es muß eine Ursache geben, vermöge deren solche unbeständige Formen entstehen, obwohl unter den gleichen Umständen beständigere möglich sind.

Es besteht in der Tat ein allgemeines Naturgesetz, dem zufolge bei der Umwandlung einer Form eines Stoffes in andere zunächst nicht die Form entsteht, die unter den neuen Umständen die beständigste ist, sondern es entstehen zunächst solche Formen, die zwar beständiger sind, als die verlassene, aber unter den möglichen beständigeren Formen gerade die wenigst beständigen darstellen. Bezeichnen wir die verschiedenen Formen eines Stoffes, die unter gegebenen Umständen möglich sind, nach der Reihe ihrer Beständigkeiten mit 1, 2, 3, 4, wo 1 die unbeständigste Form ist, so wird, wenn der Stoff den Zustand 1 freiwillig verläßt, nicht etwa der beständigste Zustand 4 entstehen, sondern zunächst der Zustand 2. Je nachdem dieser metastabil oder labil ist, wird er entweder unverändert bleiben, oder in 3 übergehen. Gibt es, wie angenommen, einen Zustand 4, der unter den gleichen Bedingungen noch beständiger ist als 3, so wird doch aus 2 zunächst 3 entstehen, und dieses wird sich gegebenenfalls in 4 verwandeln.

Man kann Erscheinungen, welche diesem Gesetze unterliegen, sehr vielfach beobachten. Bringt man z. B. in eine kleine gläserne Retorte Wasser und verdrängt durch Sieden und Zuschmelzen die Luft daraus, so erhält man beim Abkühlen des Retortenhalses flüssiges Wasser als Destillat, auch wenn man den Hals in eine Kältemischung von —5—10° eintaucht. Obwohl also bei dieser Temperatur Eis die beständigere Form ist, so entsteht es doch nicht, sondern es entsteht flüssiges Wasser, welches zwar beständiger ist, als Wasserdampf unter den vorhandenen Verhältnissen, aber weniger beständig, als Eis. Ebenso erscheint Quecksilberjodid, wenn man es im leeren Raum unterhalb 126° sublimieren läßt, stets zuerst in der gelben Form, obwohl die rote die beständigere ist. Aus dem gleichen Grade verdichtet sich der Phosphor aus der Dampfform stets zunächst in der unbeständigen Form des gelben Phosphors und dieser wandelt sich erst unter geeigneten Bedingungen (nämlich wenn man durch Erhöhuug der Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit groß genug macht) in die beständige rote Form um.

Auf solche Weise gelangen wir vielfach zu der Kenntnis solcher Formen, für welche überhaupt kein Beständigkeitsgebiet bekannt ist. Sind diese Formen metastabil, so können sie beliebig lange aufbewahrt werden, ohne in die beständigere Form überzugehen, wenn man sie nur gegen die Berührung mit der letzteren schützt. Sind sie labil, so werden sie sich nur auf eine gewisse Zeit

halten; allerdings kann wegen geringer Umwandlungsgeschwindigkeit diese Zeit auf uns den Eindruck der Ewigkeit machen.

Dampfdrucke allotroper Formen. Bei der großen Bedeutung, welche die Beständigkeitsfrage für die Auffassung der allotropen Formen hat, und bei der Unsicherheit, welche die unmittelbare Beurteilung der Beständigkeit aus Umwandlungsvorgängen infolge möglicher Verzögerungen mit sich bringt, ist die Frage wichtig, ob es nicht ein anderes, unabhängiges Mittel zur Bestimmung der Beständigkeit gibt. Die Antwort lautet bejahend; es gibt mehrere derartige Mittel, unter denen das einfachste die Messung des Dampfdruckes ist.

Denken wir uns zwei verschiedene Formen eines Stoffes neben seinem Dampfe in einen leeren Raum gebracht; dann können zwei Fälle eintreten. Entweder die Dampfdrucke beider Formen sind gleich: dann sind auch die Formen beide im Gleichgewicht, denn keine wird sich auf Kosten der anderen vermehren. Nach dem bereits ausgesprochenen Satze: was auf eine Weise im Gleichgewicht ist, ist auf alle Weise im Gleichgewicht, müssen sich zwei Formen, die in bezug auf ihren Dampf im Gleichgewicht sind, auch bei unmittelbarer Berührung unbeeinflußt lassen.

Oder beide Dampfdrucke sind verschieden: dann können beide Formen nicht im Gleichgewicht sein und die mit dem kleineren Dampfdrucke ist notwendig die beständigere. Denn unter den eben angegebenen Bedingungen werden

zunächst beide Formen Dampf aussenden; sowie aber der kleinere Dampfdruck erreicht ist, wird die entsprechende erste Form nicht mehr verdampfen können, während die andere noch weiter Dampf bildet. Dadurch wird der Dampf für die erste Form übersättigt und muß sich auf ihr niederschlagen; dies ist aber wiederum der Grund, daß der Dampf für die zweite Form nicht gesättigt werden kann; sie muß also fortdauernd verdampfen. Offenbar gibt es keine andere Möglichkeit, zu einem dauernden Zustande zu gelangen, als daß die Form mit dem größeren Dampfdrucke vollständig verdampft und in dem betrachteten Raume ausschließlich die Form mit dem kleineren Dampfdrucke neben ihrem Dampfe bestehen bleibt.

Eine ähnliche Betrachtung läßt sich offenbar für jeden Vorgang durchführen, durch welchen für die beiden Formen eine gemeinsame dritte Phase gebildet wird; durch deren Vermittelung wird, falls Gleichgewicht nicht vorhanden ist, stets die Umwandlung in einem bestimmten Sinne bewirkt werden müssen. Doch ist der eben besprochene Fall der einfachste, da die anderen im allgemeinen die Mitwirkung eines zweiten Stoffes erfordern.

Wir müssen aus diesen Betrachtungen schließen, daß beim Umwandlungspunkt, wo zwei allotrope Formen miteinander im Gleichgewicht sind, auch ihr Dampfdruck der gleiche ist. Dies stimmt vollständig mit den Ergebnissen überein, zu denen uns die Betrachtung der Dampfdrucke eines Stoffes im festen und flüssigen Zustande (S. 134) geführt

hat: auch diese sind beim Schmelzpunkte, der dem Umwandlungspunkte entspricht, gleich, und außerhalb des Schmelzpunktes hat die unbeständige Form den größeren Dampfdruck. Die dort gegebene Fig. 3 läßt sich somit unmittelbar auf allotrope Formen anwenden.

Bei solchen allotropen Formen, bei denen kein Umwandlungspunkt bekannt ist, sondern der eine im ganzen bekannten Gebiete (das nach den oberen Temperaturen durch den Schmelzpunkt begrenzt ist) unbeständig dem anderen gegenüber ist, hat diese unbeständige Form überall einen höheren Dampfdruck als die beständige, und ein Punkt, wo beide Dampfdrucke gleich werden, ist nicht vorhanden.

Fünftes Kapitel.

Lösungen.

Allgemeines. Während die festen Körper, wie wir sie in der Natur finden oder künstlich herstellen, im allgemeinen dem S. 13 ausgesprochenen Stoffgesetz gehorchen, so daß sie ganz bestimmte, scharf unterschiedene und nicht durch Uebergänge verbundene Arten bilden, findet man bei Flüssigkeiten und Gasen oft ein abweichendes Verhalten. Hier lassen sich Stoffe finden, welche zwischen gewissen Grenzen alle beliebigen Werte ihrer Eigenschaften annehmen können und an Stelle scharf unterschiedener einzelner Arten findet man unbegrenzt viele Zwischenformen.

Solche Zwischenformen heißen Lösungen. Man findet sie vielfach in der Natur vor; auch kann man sie herstellen, indem man verschiedene Gase oder Flüssigkeiten zusammenbringt und vermischt. Während feste Körper hierbei ungleichteilige Gemenge geben, in denen man die Anteile entweder unmittelbar oder doch durch mikroskopische Beobachtung unterscheiden kann, und aus denen man durch mechanische Mittel

diese Bestandteile wieder absondern kann, entstehen bei Gasen immer, bei Flüssigkeiten oft gleichteilige Stoffe, in denen man auf keine Weise Gemenganteile beobachten kann und die sich auch nicht durch mechanische Mittel wieder in die Stoffe sondern lassen, aus denen sie entstanden sind. Da die Eigenschaften dieser Lösungen von denen der Bestandteile, aus denen man sie gebildet hat, verschieden sind, so hat man es mit chemischen Vorgängen zu tun.

Auch in diesem Falle hat ein langer Streit darüber stattgefunden, ob die Lösung ein physikalischer oder chemischer Vorgang sei. Solche Meinungsverschiedenheiten müssen so lange unentschieden bleiben, als keine ganz bestimmten Bestimmungen über den Gebrauch der betreffenden Worte getroffen worden sind. Auf Grund unserer allgemeinen Bestimmung, daß chemische Vorgänge solche sind, bei denen aus gegebenen Stoffen andere mit anderen Eigenschaften entstehen, wird man auch den Lösungsvorgang als einen chemischen bezeichnen. Hiermit ist natürlich in keiner Weise vorausbestimmt, in welchen Beziehungen etwa die Lösungen zu ihren Bestandteilen stehen und insbesondere inwiefern die letzteren noch als in den Lösungen bestehend angenommen werden dürfen.

Von den Aenderungen der Formart unterscheidet sich der Vorgang der Lösung sehr wesentlich dadurch, daß zur Entstehung einer Lösung immer mindestens zwei verschiedene Stoffe er-

forderlich sind. Umgekehrt können durch Veränderung der Formart oder allgemeiner durch die Bildung einer neuen Phase Lösungen stets in solche Stoffe getrennt werden, die ihrerseits dem allgemeinen Stoffgesetz gehorchen. Solche Stoffe, welche diesem Gesetz gehorchen, sind reine Stoffe genannt worden; es sind dieselben, welche ihre Umwandlung in andere Formarten bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vollständig ausführen lassen S. 96). Man kann also jede Lösung dadurch eindeutig kennzeichnen, daß man angibt, aus welchen reinen Stoffen und in welchen Verhältnissen sie gebildet worden ist oder in welche sie zerlegt werden kann. Bildung und Zerlegung einer Lösung sind umkehrbar, d. h. wenn man beispielsweise aus einem Drittel des Stoffes *A* und zwei Dritteln des Stoffes *B* eine Lösung hergestellt hat und sie nun zerlegt, so erhält man ein Drittel *A* und zwei Drittel *B* wieder zurück, vorausgesetzt, daß man die Trennung vollständig durchgeführt hat.

Demgemäß gibt es Lösungen aus zwei, drei oder mehr Bestandteilen oder binäre, ternäre usw. Lösungen. Wir werden uns ganz vorwiegend mit den binären Lösungen beschäftigen, da bei ihnen die einfachsten Verhältnisse bestehen.

Arten der Lösungen. Ferner gibt es gasförmige, flüssige und feste Lösungen. Oben war erwähnt worden, daß feste Körper im allgemeinen dem Stoffgesetz gehorchen, also mit anderen Worten keine Lösungen bilden. Dies muß

hier insofern eingeschränkt werden, als feste Lösungen allerdings vorkommen, aber verhältnismäßig sehr selten, indem sie fast nur zwischen festen Stoffen entstehen, die einander ähnlich sind. Während man also bei flüssigen und gasförmigen Stoffen immer darauf gefaßt sein muß, daß man es mit einer Lösung zu tun hat, darf man bei festen Körpern es stets für wahrscheinlicher ansehen, daß reine Stoffe vorliegen. Der Chemiker, der reine Stoffe herstellen will, bemüht sich daher immer, sie womöglich in den festen Zustand zu bringen. Dies geschieht allgemein durch Erniedrigung der Temperatur, doch werden wir aus der Untersuchung der Eigenschaften der Lösungen noch andere Mittel kennen lernen, den gleichen Zweck zu erreichen.

Gasförmige Lösungen können aus zwei verschiedenen Gasen entstehen; sie können sich aber auch bilden, wenn ein Gas mit einer Flüssigkeit oder einem festen Körper zusammenkommt, indem diese verdampfen. Fälle, daß sich eine gasförmige Lösung durch Wechselwirkung von flüssigen oder festen Körpern bilden kann, sind nicht absolut ausgeschlossen, es gehören aber so besondere Umstände dazu, daß wir uns vorläufig nicht mit ihnen zu beschäftigen haben. Wenn bei späteren Untersuchungen diese Fälle als mögliche erscheinen, wird auf solche Punkte hingewiesen werden.

Gaslösungen. Gase haben die Eigenschaft, stets und in allen Verhältnissen Lösungen zu

bilden. Dies heißt, wenn man irgendwelche zwei oder mehrere Gase in irgendwelchen Verhältnissen zusammenbringt, so ist die Entstehung eines gleichteiligen gasförmigen Stoffes aus allen diesen Anteilen stets die unmittelbare Folge.

Es gibt nicht selten Fälle, wo sich aus der Wechselwirkung von Gasen Flüssigkeiten oder feste Körper bilden, indem ein chemischer Vorgang im engeren Sinne stattfindet, der zur Entstehung eines neuen reinen Stoffes führt. Man kann diesen Vorgang stets als einen späteren ansehen, der erst eintritt, nachdem die gegenseitige Lösung der beteiligten Gase stattgefunden hatte. Solche Vorgänge sind durch das Auftreten von Wärme, Licht und anderen Energien gekennzeichnet. Lösung dagegen erfolgt bei Gasen ohne Energieänderung, also ohne Aenderung der Temperatur und ohne Aussendung von Licht. Wir beschränken uns zunächst auf solche Fälle, in denen diese späteren chemischen Erscheinungen nicht auftreten.

Diffusion. Wenn zwei verschiedene Gase in ein und dasselbe Gefäß gebracht werden, so ordnen sie sich zunächst nach ihrer Dichte, indem das dichtere Gas sich in den unteren Teil des Gefäßes begibt, während das weniger dichte den oberen einnimmt. Dieser Zustand bleibt aber nicht bestehen, sondern nach kürzerer oder längerer Zeit, die von der Natur der Gase, der Temperatur und der Gestalt des Gefäßes abhängt, findet man beide Gase gleichförmig im ganzen

Gefäße verteilt. Da wir früher gelernt hatten, daß ein einzelnes Gas jedes ihm dargebotene Gefäß vollständig ausfüllt, so sehen wir, daß die gleiche Eigenschaft den Gasen auch zukommt, wenn das ihnen dargebotene Gefäß bereits mit einem anderen Gas erfüllt ist. Nur besteht der Unterschied, daß im Falle eines leeren Gefäßes die Ausfüllung mit einem hineingebrachten Gase sehr schnell, fast augenblicklich, erfolgt, während die Ausbreitung sehr langsam stattfindet, wenn ein anderes Gas bereits darin war. Man kann diese Ausbreitung beschleunigen, wenn man beide Gase mechanisch durcheinander mischt, indem man z. B. feste Körper darin hin und her bewegt. Aber diese gegenseitige Durchdringung findet auch statt, wenn man eine mechanische Vermischung ganz vermeidet. Allerdings braucht es dann Tage und Wochen, um Räume von mäßigen Abmessungen gleichförmig sich erfüllen zu lassen, während man durch mechanische Vermischung dies in wenigen Sekunden bewerkstelligen kann. Dies rührt aber daher, daß durch die mechanische Vermischung die Wege sehr verkürzt werden, welche die Gase zu durchwandern haben, um sich gleichförmig zu mischen und zu lösen; die eigentliche Lösung geschieht immer vermittelst der gegenseitigen Durchdringung, die man Diffusion nennt.

Hat einmal die gleichförmige gegenseitige Lösung zweier oder mehrerer Gase stattgefunden, so tritt hernach keine freiwillige Trennung in die Bestandteile wieder ein; insbesondere sammelt

sich nie aus einer Gaslösung der dichtere Bestandteil im unteren und der weniger dichte im oberen Teile des Gefäßes an. Der Zustand der Lösung ist somit ein Zustand, den mehrere in demselben Raume befindliche Gase freiwillig annehmen, den sie aber freiwillig nicht wieder verlassen. Er ist also der beständigere Zustand.

Geltung der Gesetze. Gegen Aenderungen des Druckes und der Temperatur verhalten sich Lösungen von Gasen genau wie reine Gase, so daß man auf alle die S. 64—72 beschriebenen Eigenschaften keine Kennzeichnung und Unterscheidung zwischen reinen Gasen und Gaslösungen gründen kann. Dagegen verhalten sich Gaslösungen anders als reine Gase, wenn sie durch Erniedrigung der Temperatur oder Erhöhung des Druckes in Flüssigkeiten oder feste Körper übergeführt werden. Während hierbei reine Gase den Uebergang bei konstanten Werten von Druck und Temperatur vollständig bewerkstelligen lassen, besteht bei Gaslösungen zwischen dem Beginn der Ausscheidung der neuen Phase und der Vollendung der Umwandlung ein mehr oder weniger breites Gebiet von Drucken, bezw. Temperaturen. Diese allgemeine Tatsache ist bereits (S. 96) zur vorläufigen Kennzeichnung der Lösungen benutzt worden.

Der Teildruck. Wenn man zwei Gase von gleichem Druck in einen Raum bringt, so daß sie ihn gerade ausfüllen, so werden, wie eben beschrieben, die beiden Gase zunächst unvermischt

und ungelöst übereinander nach ihren Dichten gelagert sein. Der gemeinsam gleiche Druck sei p und die Volume seien v_1 und v_2. Wenn man nun die beiden Gase zur gegenseitigen Lösung bringt, entweder indem man sie mechanisch mischt oder indem man ihre vollständige Diffusion abwartet, so beobachtet man, daß der Druck p sich hierbei nicht verändert. Da hierbei jedes der beiden Gase seinen Raum verändert hat, indem es nunmehr den ganzen Raum des Gefäßes, der $v_1 + v_2$ beträgt, ausfüllt, so muß auch der Druck eine entsprechende Veränderung erfahren haben, damit, wie beobachtet, die beiden Gase zusammen in dem ganzen Gefäß nunmehr denselben Druck ausüben, den sie vorher einzeln ausgeübt hatten.

Hieraus folgt die Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes auch im Falle gasförmiger Lösungen. Wenden wir es an, so wird für das erste Gas das anfangs den Raum v_1 einnahm und später den Raum $v_1 + v_2$ einnimmt, die Gleichung gelten $p v_1 = p_1 (v_1 + v_2)$, wo p_1 den zunächst unbekannten Druck bezeichnet, den das Gas im ganzen Raume ausübt. Hieraus folgt $p_1 = \frac{p v_1}{v_1 + v_2}$. In ganz gleicher Weise erhalten wir für den späteren Druck des zweiten Gases $p_2 = \frac{p v_2}{v_1 + v_2}$.

Addiert man beide Gleichungen, so folgt $p_1 + p_2 = p$. Das heißt: in einer Lösung von zwei Gasen kann man jedem enthaltenen Gas einen besonderen Druck zuschreiben, der so groß

ist, wie ihn dieses Gas ausüben würde, wenn es allein im Gefäße vorhanden wäre. Man nennt diesen Druck den Teildruck dieses Gases. Fügt man die so berechneten Teildrucke der beiden Gase zusammen, so erhält man gerade den Druck, den die Gaslösung wirklich ausübt.

Eliminiert man den Druck p aus den beiden Gleichungen, so erhält man die Beziehung

$$p_1/p_2 = v_1/v_2.$$

Das heißt: die Teildrucke verhalten sich wie die Volume der beiden vermischten Gase, die sie bei gleichem Drucke (vor der Vermischung) eingenommen hatten.

Hieraus folgt, daß die Dichte einer Gaslösung gleich der Summe der Dichten ist, welche ihre Bestandteile bei den Teildrucken im gegebenen Gesamtraume haben würden. Denn die Dichte eines jeden Bestandteiles vor der Lösung verhält sich zu seiner Dichte im ganzen Raume nach der Lösung, wie das anfängliche Volum zum Gesamtvolum. Ebenso verhalten sich aber auch die Teildrucke, und da die Summe der Teildrucke gleich dem Gesamtdrucke ist, so ist auch die Summe der mittelst der Teildrucke berechneten Teildichten gleich der Gesamtdichte.

Führt man die gleiche Rechnung für drei oder mehr Gase aus, so erhält man das gleiche Ergebnis. Der Druck einer Gaslösung kann somit immer als die Summe der Teildrucke der Bestandteile dieser Lösung bestimmt werden.

Die Gaskonstante bei Lösungen. Ferner zeigt die Erfahrung, daß die Wärmeausdehnung einer Gaslösung die gleiche ist, wie die der reinen Gase. Dies war zu erwarten, da die Wärmeausdehnung ja von der Natur des Gases selbst unabhängig ist (S. 67).

Wir können demnach für eine Gaslösung gleichfalls den Ausdruck $PV/T = r$ bilden, welcher unabhängig vom Drucke und von der Temperatur ist. Die Temperatur T und das Volum V ist hierbei allen Bestandteilen der Lösung gemeinsam, nur kommen ihnen verschiedene Teildrucke zu. Für die Teildrucke besteht die Beziehung

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots,$$

wo so viele Glieder vorkommen, als verschiedene Gase sich an der Herstellung der Lösung beteiligt hatten. Bezeichnet man die Werte von r, welche man unter Benutzung der Teildrucke für die einzelnen Gase berechnen kann, mit r_1, r_2, r_3, usw., so gelten die Gleichungen $p_1 v/T = r_1$, $p_2 v/T = r_2$ usw. Durch Addieren erhält man $(p_1 + p_2 + p_3 \ldots)$ $v/T = r_1 + r_2 + r_3 + \ldots.$ und da $pv/T = r$ ist, so folgt $r_1 + r_2 + r_3 + \ldots. = r$. Das heißt, man darf die Gaskonstante r einer Gaslösung als die Summe der Gaskonstanten der Bestandteile ansehen, wenn man die letzteren mit Hilfe der Teildrucke berechnet.

Das Gesetz der Teildrucke ist von J. Dalton entdeckt worden, welcher es in der Gestalt aussprach, daß die Gase aufeinander keinen Druck

ausüben. Hierzu war er durch die Tatsache der Diffusion veranlaßt worden, welche zeigt, daß die Ausbreitung eines Gases in einen Raum nicht dadurch verhindert werden kann, daß in diesem Raume bereits ein anderes Gas sich befindet. Doch beweist die Tatsache, daß ungemischte Gase einige Zeit nebeneinander bestehen können, daß sie allerdings aufeinander drücken. Deshalb ist es besser, diesen irreführenden Ausdruck für das Verhalten der Gaslösungen zu vermeiden und in dem Gesetze der Teildrucke die angemessene Darstellung des Verhaltens der gemischten Gase zu sehen. Der S. 155 beschriebene Versuch, demzufolge bei dem Uebergange zweier (oder mehrerer) Gase aus dem gemengten Zustande in den gelösten keine Energie nach außen abgegeben wird, ist der unmittelbarste Ausdruck für das Verhalten der Gase bei der Bildung einer Lösung, und die Gleichung $r = r_1 + r_2 + \ldots$ ist der allgemeinste Ausdruck für die thermisch-mechanische Beziehung einer Gaslösung zu ihren Bestandteilen.

Andere Eigenschaften der Gaslösungen. In bezug auf ihre anderen Eigenschaften zeigen die Gaslösungen ganz ähnliche Beziehungen zu den Bestandteilen, wie sie eben beschrieben worden sind. Man kann allgemein jede Eigenschaft einer Gaslösung als die Summe der Eigenschaften ihrer Bestandteile darstellen, wenn man sich diese Bestandteile als im Gesamtraume der Lösung befindlich und gleichförmig verteilt annimmt. Dies gilt beispielsweise für die Farbe,

die Lichtbrechung, die elektrischen Eigenschaften usw.

Die Eigenschaften der Gaslösungen lassen sich also aus denen der Bestandteile einfach als deren Summen berechnen. Dies ist der einzige Fall, in welchem bei Lösungen eine solche Berechnung möglich ist, denn flüssige (und soweit die geringen Kenntnisse reichen, auch feste) Lösungen verhalten sich abweichend, indem die Eigenschaften solcher Lösungen verschieden sind von denen, die man aus den Eigenschaften der Bestandteile nach der Mischungsregel vorausberechnen kann. In solcher Beziehung verhalten sich also die Gaslösungen übereinstimmend mit den mechanischen Gemengen. Hierdurch wird auch die Vermutung nahe gelegt, daß die Gase keine weitere Veränderung erleiden, als die ihres Volums, wenn sie mit anderen Gasen zu gasförmigen Lösungen zusammentreten. Man wird keinen Irrtum begehen, wenn man die Eigenschaften der Gaslösungen auf Grund dieser Voraussetzung aus denen ihrer Bestandteile berechnet, und die Annahme, die reinen Gase seien in den gasförmigen Lösungen noch „als solche“ enthalten, hat in diesem Zusmmenhange einen verständlichen Sinn.

Somit sind die Eigenschaften der Gaslösungen mit der Zusammensetzung beliebig und stetig veränderlich, oder diese Eigenschaften sind stetige Funktionen der Zusammensetzung. Fügt man zu einem reinen Gase eine unbegrenzt

kleine Menge eines anderen, so ändern sich seine Eigenschaften auch unbegrenzt wenig. Da kein Hindernis besteht, die Gase in jedem beliebigen Verhältnis zusammenzusetzen, so kann man auch die Eigenschaften der Lösung zwischen denen der Bestandteile jeden beliebigen Wert annehmen lassen. Insbesondere kann man zwischen zwei Lösungen von verschiedener Zusammensetzung immer noch beliebig viele andere Lösungen einschalten, deren Zusammensetzung zwischen diesen Grenzen liegt, und dementsprechend kann man auch beliebige Zwischenwerte der Eigenschaften erzielen. Alle diese Tatsachen sind durch den Ausdruck dargestellt, daß die Eigenschaften der Lösungen stetige Funktionen ihrer Zusammensetzung sind. Dies ist eine allgemeine Eigenschaft der Lösungen auch dort, wo die Eigenschaften nicht mehr wie bei Gasen aus denen der Bestandteile sich berechnen lassen.

Scheidung der Gaslösungen in ihre Bestandteile. Da die Bildung einer Gaslösung aus verschiedenen Gasen und die gleichförmige Verteilung derselben in einem gegebenen Raume ein Vorgang ist, welcher freiwillig erfolgt, so muß man schließen, daß eine freiwillige Trennung einer solchen Lösung in die Gase, aus denen sie entstanden ist, oder in ihre Bestandteile, nicht erfolgt. Denn man kennt keinen freiwillig, d. h. ohne von außen zugeführte Arbeit verlaufenden Vorgang, der auch umgekehrt freiwillig verlaufen könnte. Um also die Bestandteile wieder aus der Lösung

herzustellen, ist im allgemeinen Arbeit erforderlich, wobei noch außerdem ermittelt werden muß, auf welche Weise überhaupt eine derartige Scheidung auszuführen wäre.

Die hier zu erfüllende Bedingung ist offenbar die, daß man irgendwelche Bewegungsursachen auf die Lösung einwirken läßt, welche den verschiedenen Bestandteilen des Gases verschiedene Bewegungen, z. B. verschiedene Geschwindigkeiten erteilen. Durch passende Verwertung solcher Unterschiede wird man es dann erreichen können, daß die verschiedenen Bestandteile sich an verschiedenen Orten sammeln.

Es gibt nicht viele Vorgänge, die in solchem Sinne wirksam sind. Am durchsichtigsten gestalten sich die Verhältnisse bei der Durchdringung poröser fester Wände. Wenn man verschiedene Gase unter gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur durch eine Scheidewand von gebranntem Ton preßt, so gehen sie je nach ihrer Natur verschieden schnell durch. Hat man zwei Gase, von denen das eine schnell, das andere langsam durchgeht, so geht auch aus den Lösungen, die man aus ihnen herstellen kann, zuerst vorwiegend das schnellere Gas durch und später folgt das langsamere.

Verschiedene Wände verhalten sich verschieden, doch meist so, daß die Reihenfolge der Gase die gleiche bleibt. Ein idealer Grenzfall würde vorliegen, wenn es eine Wand gebe, welche nur das eine Gas durchließe und das andere ganz

zurückhielte. Tatsächlich gibt es zwar keine Wände, welche sich genau so verhalten, doch sind gewisse Annäherungen vorhanden. Wir wollen zunächst den idealen Grenzfall untersuchen und dann bestimmen, welche Aenderungen durch die Unvollständigkeit dieses Unterschiedes hervorgebracht werden.

Halbdurchlässige Wände. Wir haben eine Gaslösung aus den Gasen *A* und *B* hergestellt und bringen diese in ein Gefäß, an welchem eine Seite von einer Wand gebildet ist, welche nur *A*, aber kein *B* durchläßt; man nennt sie deshalb halbdurchlässig. Dann wird *A* sich alsbald aus der Lösung durch diese Wand entfernen, und sorgen wir, daß *A* von der anderen Seite der Wand in dem Maße fortgenommen wird als es dort übertritt, so wird der Vorgang damit enden, daß nur *B* im Gefäße zurückbleibt, während alles *A* sich außerhalb befindet.

Es ist zu beachten, daß zur Erreichung dieses Zweckes notwendig ist, *A* auf der anderen Seite der Wand fortzunehmen. Täte man dies nicht, so würde das Austreten von *A* durch die Wand nur so lange dauern, bis der Teildruck von *A* außen und innen gleich geworden ist, denn dann würde die Ursache unwirksam geworden sein, welche *A* durch durch die Wand trieb. In diesem Fortnehmen von *A* außerhalb des Gefäßes liegt die Arbeit, von der vorhin die Rede war.

Stufenweise Scheidung. Wird an Stelle dieser idealen Wand eine wirkliche angewendet, welche zwar Unterschiede der Durchlässigkeit aufweist, aber keine absolute Verschiedenheit, so wird durch das gleiche Verfahren keine vollständige Trennung von A und B bewirkt, wohl aber wird zunächst verhältnismäßig mehr A als B durchgehen. Hierdurch kann man zunächst die Lösung in zwei Hälften sondern, von denen die eine mehr A, die andere mehr B enthält. Behandelt man jede dieser Hälften für sich in gleicher Weise, so wird das erste Viertel noch reicher an A, das letzte noch reicher an B sein. Die beiden mittleren Anteile werden ungefähr gleich und gleich der ursprünglichen Lösung sein. Nun kann man diese mittleren Anteile vereinigen und wieder in zwei Hälften trennen, die für sich behandelt, wieder in einen an A, einen an B reichenden und zwei mittlere Anteile zerfallen. Indem man die Endanteile, welche durch die weitgehendste Trennung der beiden Gase erzielt worden sind, weiter trennt und dies Verfahren unter Vereinigung der mittleren Anteile wiederholt, kann man mehr und mehr die Trennung zu einer praktisch vollständigen machen.

Um die vorstehend angedeutete Scheidungsmethode vollständiger und systematischer kennen zu lernen, diene die nachstehende Veranschaulichung, die sich gleichzeitig den praktischen Verhältnissen annähert. Wir beginnen die Scheidung, indem wir während des Durchpressens je ein Zehntel von der Gesamtmenge der Gaslösung auf-

11*

sammeln, nachdem es durchgegangen ist. Trägt man die Geschwindigkeit, mit der jedes Zehntel durchgegangen ist, senkrecht auf eine in zehn Teile geteilte Horizontale auf, so wird man eine

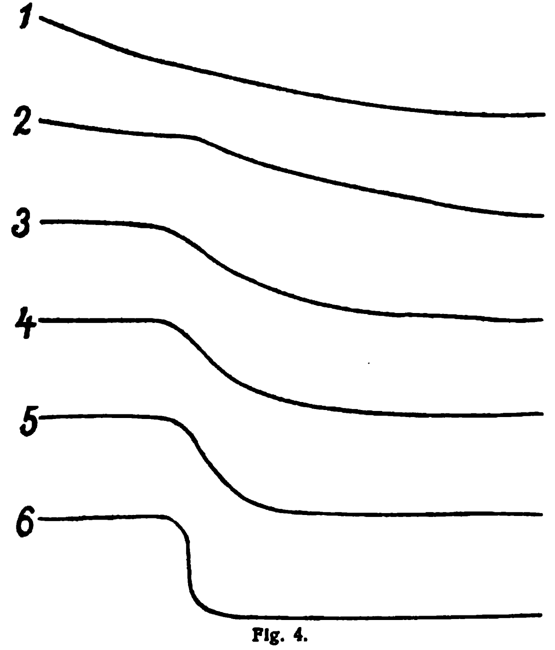


Fig. 4.

ziemlich gleichförmig verlaufende Linie etwa von der Gestalt 1 erhalten, Fig. 4.

Nun werde jedes Zehntel gesondert behandelt und in je zwei Hälften geschieden, die wieder gesondert gesammelt werden. Die erste Hälfte des ersten Zehntels wird bereits gleichförmiger mit nahezu der größten Geschwindigkeit durchgehen, und die zweite Hälfte wird langsamer

durchgehen. Indem das zweite Zehntel auf gleiche Weise in zwei Hälften geschieden wird, erhält man eine erste Hälfte, die der zweiten des ersten Zehntels nahe kommen wird, während die zweite wieder langsamer geworden ist. Man vereinigt die zweite Hälfte des ersten Zehntels mit der ersten Hälfte des zweiten Zehntels, scheidet das dritte Zehntel ebenso in zwei Hälften und vereinigt wiederum die benachbarten Hälften. Durch Fortsetzung des Verfahrens bis zum letzten Zehntel erhält man Anteile, die durch Fig. 5*b* dargestellt

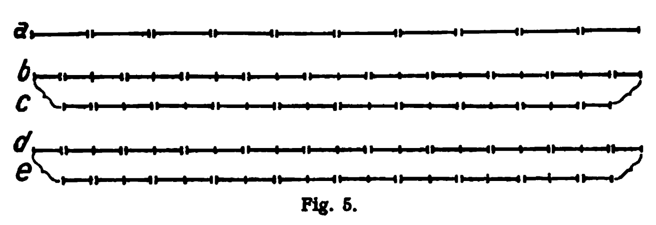


Fig. 5.

sind, wenn *a* die erste Teilung darstellt. Der Doppelstrich deutet die gesonderten Anteile an, der einfache die zusammengebrachten Hälften. Nun scheidet man von neuem die ganzen Zehntel in Hälften, deren benachbarte man vereinigt; hierbei wird die Teilung *c* erzielt. Jetzt werden die äußersten Zwanzigstel von *b* und *c*, die sich wieder am ähnlichsten verhalten, vereinigt, was durch die Klammer angedeutet ist. Man erhält wieder zehn Teile, an denen man ganz dieselben Scheidungsoperationen wiederholt. Der Erfolg dieser Scheidungen wird durch die Linien 2, 3, 4, 5 in Fig. 4 dargestellt; man setzt sie so lange fort, bis an

Stelle der gleichförmig zwischen den beiden Endwerten verlaufenden Linie eine im wesentlichen aus zwei horizontalen Stücken bestehende geworden ist.

Theoretisch gesprochen braucht man zwar unendlich viele Operationen, um eine vollkommene Scheidung zu erreichen; da aber unsere Hilfsmittel der Messung der Eigenschaften von begrenzter Genauigkeit sind, so wird man mit einer endlichen Anzahl von Operationen eine praktisch vollständige Scheidung erreichen.

Das Ergebnis werden in diesem Falle zwei verschiedene Gase sein, von denen jedes mit einer besonderen aber konstanten Geschwindigkeit durch die Scheidewand geht, so daß während des ganzen Durchganges die Eigenschaften des durchgegangenen Anteils ebenso unverändert bleiben wie die Eigenschaften des Rückstandes. Von der ursprünglichen und den inzwischen erhaltenen Gaslösungen unterscheiden sich diese reinen Gase eben durch diesen Umstand, denn die Lösungen veränderten sich beim Durchgange, indem der schnellere Anteil zuerst durchging und sich außen sammelte, während der langsamere sich im Rückstande anhäufte und diesen dadurch immer langsamer durchgehend machte.

Vergleich mit der Aenderung der Formart. Man sieht, daß hier ein Fall vorliegt, der ganz analog dem S. 96 gemachten Unterschiede zwischen einem reinen Stoffe und einer Lösung ist. Nur ist an Stelle des Ueberganges in eine andere Formart und die dadurch ermöglichte mecha-

nische Trennung hier eine Scheidung durch die verschieden durchlässige Wand getreten. Die Aehnlichkeit ist am vollkommensten bei der idealen Wand, welche die Scheidung in einer einzigen Operation ausführen ließ, ganz wie bei der Aenderung der Formart. In beiden Fällen wird ein reiner Stoff dadurch definiert, daß der zurückbleibende Teil seine Beschaffenheit bei teilweisem Uebergange in das andere Gebiet nicht ändert, und daß er daher unter konstanten Umständen übergeht. Eine Lösung ändert dagegen ihre Beschaffenheit stetig und geht daher unter stetig veränderlichen Umständen über.

Die Erfahrung lehrt, daß, wenn durch irgendeine Wand eine derartige Trennung bewerkstelligt worden ist, die auf solche Weise erhaltenen reinen Stoffe sich auch anderen Wänden gegenüber als reine Stoffe verhalten, d. h. unter konstanten Umständen übergehen. Die Definition eines reinen Stoffes ist also insofern allgemein und unabhängig von der besonderen Wand.

Ebenso erweisen sich die mittelst durchlässiger Wände hergestellten und definierten reinen Stoffe als solche auch gegenüber der Probe mittelst Aenderung der Formart. Die Definition ist somit ganz allgemein.

Reine Stoffe. Die reinen Stoffe erscheinen nach dieser Betrachtung (ebenso wie nach den früheren Betrachtungen) als Grenzfälle von Lösungen. Wenn man alle Lösungen nach ihren Eigenschaften in eine stetige Reihe ordnet, so

daß jede Lösung von ihren Nachbarn nur unbegrenzt wenig verschieden ist, so bilden die reinen Stoffe die Endglieder solcher Reihen. Bei Uebergängen in eine andere Formart oder durch Scheidewände verhalten sich die Lösungen veränderlich in verschiedenem Maße. Denkt man sich diese Veränderlichkeit kleiner und kleiner, bis sie verschwunden ist, so ist an die Stelle der Lösung der reine Stoff getreten.

Durch diese Stellung an den Enden solcher stetiger Reihen sind nun die reinen oder konstanten Stoffe besonders geeignet, als Grundlage für die Angabe der Beschaffenheit oder Zusammensetzung der Lösungen zu dienen. Aus zwei reinen Stoffen kann man unbegrenzt viele Lösungen zusammensetzen, deren sämtlichen Eigenschaften in unbegrenzt vielen Abstufungen zwischen den Werten der reinen Stoffe sich ändern und durch diese ausgedrückt werden können. Daher kann man alles, was von einer Gaslösung zu sagen ist, ausdrücken, wenn man die Eigenschaften der reinen Stoffe und außerdem das Verhältnis kennt, in welchem sie zur Bildung der Lösung zusammengetreten sind. Hieraus ergibt sich die wissenschaftliche Bedeutung der Kenntnis der Eigenschaften der reinen Stoffe, die uns bereits bei unseren allerersten Betrachtungen als Hauptaufgabe der Chemie entgegentrat.

Der Einfachheit wegen ist bisher angenommen worden, daß die Lösung aus zwei reinen Stoffen gebildet ist oder in zwei geschieden werden kann.

Die Betrachtungen werden zwar verwickelter, ändern sich aber nicht grundsätzlich, wenn an Stelle der zwei reinen Stoffe oder Bestandteile drei oder mehr treten.

Gaslösungen mit Flüssigkeiten. Gaslösungen können auch entstehen, wenn ein Gas mit einer Flüssigkeit zusammenkommt, vorausgesetzt, daß diese verdampfen, d. h. in Gasform übergehen kann. Das Gesetz, welches diese Erscheinung regelt, ist ebenso einfach, wie das allgemeine Gesetz der Gaslösungen.

Wie S. 97 dargelegt worden ist, geht eine Flüssigkeit, wenn sie in einen leeren Raum gebracht wird, der größer ist als ihr Volum, teilweise oder ganz in Dampf über. Ist ein Gas in diesem Raume vorhanden, so sagt unser Gesetz aus, daß sich die Flüssigkeit so verhalten wird, als wäre das Gas gar nicht vorhanden. Sie wird also gleichfalls je nach den Umständen teilweise oder ganz in Dampf übergehen, und der Druck dieses Dampfes fügt sich als Teildruck zu dem Druck, der durch das vorhandene Gas ausgeübt wird.

Ebenso wie bei Gasen (S. 153) beschreibt dies Gesetz nur den Endzustund, und ebenso wie dort erfolgt die Erreichung dieses Endzustandes viel langsamer, wenn ein Gas bereits im Raume vorhanden war, als wenn der Raum leer war.

Betrachten wir zunächst den Fall, daß der Raum so groß ist, daß die Flüssigkeit bei der herrschenden Temperatur ganz in Dampf über-

gehen kann. Ist der Raum leer, so wird der entstandene Dampf dann einen gewissen Druck ausüben, dergestalt, daß die Gleichung $pv/T = r$ erfüllt ist. Ist in dem Raume ein Gas vorhanden, dessen Druck gleich P sei, so wird nach stattgehabter Verdampfung der Gesamtdruck der entstandenen Gaslösung gleich $P + p$ sein.

Ist der Raum so klein, daß nur ein Teil der Flüssigkeit verdampfen kann, so wird im leeren Raume so viel davon verdampfen, daß in dem Raume sich eine bestimmte Dichte und auch ein bestimmter Druck, der Dampfdruck d der Flüssigkeit bei der vorhandenen Temperatur, herstellen wird. Ist ein Gas mit dem Drucke P in diesem Raume vorhanden, so wird gerade ebensoviel von der Flüssigkeit verdampfen und der Gesamtdruck der entstandenen Gaslösung in diesem Raume wird gleich $P + d$ sein.

Liegt statt der flüchtigen Flüssigkeit ein flüchtiger fester Körper vor, so bleiben die Verhältnisse genau die gleichen.

Auch diese Gesetze sind von Dalton entdeckt worden, der sie gleichfalls als Folgen seines Grundsatzes ableitete, daß verschiedene Gase in demselben Raume nicht aufeinander drücken. Besser spricht man aus, was Dalton gemeint hat, wenn man sagt, daß, wenn mehrere Gase in einem Raume sind, jedes von ihnen einen solchen Beitrag zu den Eigenschaften der entstehenden Lösung liefert, als wäre es allein vorhanden.

Sättigung. In Analogie mit anderen Fällen, deren Aehnlichkeit später zutage treten wird, kann man den Zustand, bei welchem Flüssigkeit neben Gaslösung besteht, den der Sättigung des Gases mit der Flüssigkeit nennen. Der Ausdruck ist zwar nicht gebräuchlich, aber durchaus berechtigt. Allenfalls sagt man, das Gas sei mit dem Dampfe der betreffenden Flüssigkeit gesättigt.

Der Sättigungszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß nunmehr die Zusammensetzung der Lösung unabhängig von den Mengenverhältnissen der beteiligten Stoffe geworden ist. Alle weitere Flüssigkeit, welche man zufügt, bleibt als Flüssigkeit neben der Gaslösung bestehen, und die Zusammensetzung der letzteren ändert sich durch diese Zusätze nicht mehr, vorausgesetzt, daß Druck und Temperatur konstant erhalten werden. Das einzige, was sich ändert, sind die relativen Mengen der beiden vorhandenen Phasen. Nun haben wir bereits bei Gelegenheit der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Formarten eines Stoffes den Satz kennen gelernt, daß die absoluten und relativen Mengen der nebeneinander befindlichen Phasen auf die Beschaffenheit dieses Gleichgewichts keinen Einfluß haben. Hier liegt eine Erweiterung des Satzes vor, der in der Tat ganz allgemein gilt.

Man kann sich durch eine naheliegende Ueberlegung von der Notwendigkeit eines solchen Satzes überzeugen. Die gegenseitige Beeinflussung der beiden Phasen kann an keiner anderen

Stelle stattfinden, als dort, wo sie sich berühren, in der Grenzfläche. Gesetzt nun, es besteht Gleichgewicht, an dieser Grenzfläche mit den zunächst benachbarten Teilen der beiden Phasen. Zwischen diesen Teilen und den weiter abliegenden Teilen jeder Phase besteht aber deshalb Gleichgewicht, weil alle Eigenschaften innerhalb einer Phase überall die gleichen sind. Man kann also das Gebiet jeder Phase beliebig erweitern, ohne die Gleichgewichtsbedingungen zu ändern, und daher hat die Menge jeder Phase gar keinen Einfluß auf das Bestehen des Gleichgewichts. Im vorliegenden Falle bewirkt ein weiterer Zusatz der Flüssigkeit nur, daß sich entsprechend mehr von der flüssigen Phase bildet; die Zusammensetzung der Gaslösung bleibt aber davon unberührt.

Einfluss des Druckes. Der Einfluß des Druckes auf dieses Gleichgewicht läßt sich leicht übersehen. Vermehrt man den Druck, so wird proportional demselben die Dichte des Gases zunehmen. Bringt man in den Raum, der von diesem dichteren Gase eingenommen wird, zur Sättigung nicht ausreichende Mengen der flüchtigen Flüssigkeit, so bleiben die Verhältnisse ganz die früheren: die Flüssigkeit verdampft und fügt sich mit ihrem Teildrucke dem Gase zu. Hat dieser Teildruck bei weiterem Zusatz den Dampfdruck der Flüssigkeit erreicht, so wird der Ueberschuß derselben nicht mehr verdampfen, und es entsteht wieder eine gesättigte Gaslösung. Diese ist aber anders zusammengesetzt als vorher, denn

während der Teildruck des Dampfes der gleiche geblieben ist*), ist der des Gases von Anfang an ein größerer gewesen. In der schliesslichen gesättigten Lösung ist also in dem Verhältnisse mehr von dem Gase enthalten, als der Druck größer war.

Allgemein wird man sagen können, daß die Zusammensetzung der gesättigten Gaslösung in solchem Sinne veränderlich ist, daß der Anteil an Gas auf eine gleiche Menge des Dampfes sich proportional dem Teildrucke des Gases ändert.

Hieraus wird ersichtlich, daß die Sättigung keineswegs nur von der Natur der beteiligten Stoffe abhängt, wie dies vielfach auf Grund des bekanntesten Falles der Lösung fester Körper in Flüssigkeiten angenommen wird, sondern eine durch die Beschaffenheit der beteiligten Phasen bedingte Gleichgewichtserscheinung ist, die je nach Umständen bei ganz verschiedenen Verhältnissen derselben Stoffe eintreten kann.

Einfluss der Temperatur. Außer vom Drucke ist das vorliegende Sättigungsgleichgewicht noch von der Temperatur abhängig, und zwar nimmt bei konstant gehaltenem Volum offenbar der Anteil am Dampfe in der Gaslösung proportional dem

---

*) Diese Behauptung ist nicht ganz richtig, den der Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit ist nicht ganz unabhängig davon, ob diese unter einem größeren oder kleineren Druck steht. Indessen ist dieser Einfluß gering und kann an dieser Stelle der Einfachheit wegen außer Betracht gelassen werden.

Dampfdrucke der Flüssigkeit zu. Je höher die Temperatur steigt, um so mehr wird also von der flüchtigen Flüssigkeit in dem Gase gelöst, bis beim kritischen Punkte eine Lösung in allen Verhältnissen entsteht. Das lösende Gas spielt hierbei keine besondere Rolle; daher ist der Einfluß der Temperatur derselbe, welches Gas auch benutzt wird. Ebenso ist der Einfluß der Temperatur unabhängig vom Drucke oder der Dichte des lösenden Gases. Die Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur ergibt sich hiernach als eine alleinige Funktion der Eigenschaften der sich im Gase lösenden Flüssigkeit. Dies ist eine Folge des Satzes, daß sich ein Gas in einem gegebenen Raume gleich verhält, ob dieser Raum mit anderen Gasen erfüllt ist oder nicht.

Das Phasengesetz. Versuchen wir, diesen Fall mit dem Phasengesetze (S. 120) in Beziehung zu setzen, so finden wir, daß dieses einer Erweiterung oder Verallgemeinerung bedarf. Wir haben hier zwei Phasen, die flüssige und die gasförmige, und dabei noch zwei Freiheiten, denn wir können die Temperatur verändern, ohne daß der Druck hierdurch festgelegt wird; der Druck ist also gleichfalls frei. Die Summe der Phasen und Freiheiten beträgt somit vier und nicht drei, wie in den früheren Fällen.

Hand in Hand mit diesem Unterschiede geht ein anderer. Während in dem früheren Falle der Umwandlung der Formarten ineinander jede Phase vollständig in jede andere verwandelt werden

konnte (z. B. Wasser in Dampf oder Eis usw.), geht dies hier nicht mehr an. Die Gasphase besteht aus einer Lösung von Gas und Dampf in wechselnden Verhältnissen je nach Druck und Temperatur, und die flüssige Phase besteht aus der Flüssigkeit (welche eine kleine, gleichfalls wechselnde Menge des Gases aufgelöst hat). Während also in den früheren Fällen der Zustand und die Beschaffenheit einer Phase durch die zwei Veränderlichen, Druck und Temperatur, vollständig bestimmt war, sind sie es hier noch nicht, sondern daneben kann noch die Zusammensetzung der Phase aus ihren Bestandteilen veränderlich sein. Sind zwei Bestandteile vorhanden, so genügt eine einzige Angabe, um die Zusammensetzung der Phase zu bestimmen, nämlich die des Gewichtsverhältnisses zwischen den beiden Bestandteilen. Sind drei Bestandteile vorhanden, so bedarf man zweier Angaben. Sind nämlich A, B und C diese drei Bestandteile, so ist die Zusammensetzung gegeben, wenn zwei Verhältnisse, etwa A/B und A/C bekannt sind, denn durch Division erhält man aus ihnen das dritte Verhältnis B/C. Sind also B Bestandteile vorhanden, so sind $B-1$ Angaben erforderlich, um die Zusammensetzung einer Phase festzustellen.

Neben den durch Druck und Temperatur gegebenen Freiheiten bestehen also noch weitere, die sich auf die Zusammensetzung der Phasen beziehen, wenn diese veränderlich ist. Solche in bezug auf ihre Zusammensetzung ver-

änderliche Phasen sind aber gerade die Lösungen. Je nachdem die Zusammensetzung durch eine, zwei, $B - 1$ willkürliche Veränderliche dargestellt werden kann, spricht man von zwei, drei, B Bestandteilen. Neben den zwei Freiheiten von Druck und Temperatur bestehen also bei B Bestandteilen noch $B - 1$ weitere Freiheiten,

Ueber dieser Freiheiten kann nun entweder unmittelbar verfügt werden, oder dadurch, daß man die Bedingung stellt, es sollen mehrere Phasen nebeneinander im Gleichgewicht bestehen. Verfügt man unmittelbar, so hat man es mit einer einzigen Phase zu tun und hat demgemäß $2 + B - 1 = B + 1$ Freiheiten, wo B die Anzahl der Bestandteile ist. Sollen zwei Phasen nebeneinander bestehen, so bleiben nur B Freiheiten übrig, und sollen P Phasen nebeneinander bestehen, so sind dies $P - 2$ Phasen mehr, und es vermindert sich die Anzahl der Freiheiten um $P - 2$. Das gibt $B - (P - 2) = B - P + 2$ Freiheiten. Ist F die Zahl der Freiheiten, so folgt somit das allgemeine Gesetz: $F = B - P + 2$ oder $F + P = B + 2$. In der letzteren Form läßt sich das Phasengesesetz am leichtesten dem Gedächtnis einprägen: Die Summe der Freiheiten und Phasen ist gleich der Anzahl der Bestandteile plus zwei.

Man überzeugt sich alsbald, daß das Phasengesetz auf den früher untersuchten einfachsten Fall paßt, in welchem nur ein Bestandteil vorlag; demgemäß muß die Summe der Phasen und Frei-

heiten drei sein, wie auch damals festgestellt wurde (S. 120). Auch auf den Fall, der uns den Anlaß zu dieser Untersuchung geboten hatte, paßt es. Wir hatten zwei Bestandteile und zwei Phasen, folglich ist die Summe vier und es bleiben zwei Freiheiten übrig. In der Tat kann bei dem Gebilde aus Flüssigkeit und Gas noch die Temperatur und der Druck frei und unabhängig geändert werden, wie sich das bereits herausgestellt hatte.

Bestandteile. Für den Ausspruch des Phasengesetzes hat sich der Begriff des Bestandteils als wesentlich erwiesen, und es ist daher nötig, genau nachzusehen, was unter diesem Begriff verstanden worden ist. Als Kennzeichen des Falles, wo wir einen Bestandteil annahmen, hat uns die Tatsache gedient, daß jede Phase, die wir durch Aenderungen des Druckes und der Temperatur aus einer anderen Phase erzeugen konnten, aus dieser anderen Phase allein, ohne daß eine andere Phase dazu erforderlich war, und ohne daß eine andere Phase dabei nachblieb, hergestellt werden konnte. Jede Phase ließ sich mit anderen Worten vollständig in jede andere umwandeln. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, und nur dann, sprechen wir von einem Bestandteil. Man kann dies auch so ausdrücken, daß man sagt: ein Bestandteil liegt vor, wenn zur Herstellung irgendeiner Phase eine einzige andere Phase des Gebildes ausreicht.

Hierbei ist es offenbar nicht erforderlich, daß diese Phasen im Gleichgewicht stehen. Um Eis

zu machen, kann man Wasserdampf von irgendwelchem Druck benutzen, wenn man nur die Temperatur entsprechend erniedrigt. Die Phase, aus der man die andere herstellt, kann somit aus dem ganzen Gebiete von Drucken und Temperaturen gewählt werden, innerhalb deren das Gebilde untersucht werden soll, vorausgesetzt natürlich, daß diese Phase selbst unter den gewählten Umständen bestehen kann.

Wenn eine Phase nicht ausreicht, um eine andere in dem betrachteten Gebilde herzustellen, so sprechen wir von mehreren Bestandteilen. In solch einem Falle liegt jedesmal eine Lösung vor, und man kann Lösungen daher auch definieren als gleichteilige Stoffe, die aus mehreren Bestandteilen in willkürlichen Verhältnissen entstehen. Als Bestandteile in solchem Sinne, nämlich als Stoffe, aus denen Lösungen hergestellt werden können, kann man am zweckmäßigsten die reinen Stoffe ansehen, denn es ist eine allgemeine Erfahrungstatsache, daß jede Lösung aus reinen Stoffen hergestellt werden kann. Doch ist dies keine Notwendigkeit; es können auch verschiedene Lösungen benutzt werden, um neue Lösungen herzustellen. Nur ist diese Herstellungsweise begrenzter; hat man z. B. zwei Lösungen, die beide aus denselben Bestandteilen, nur in verschiedenen Verhältnissen bestehen, so kann man durch geeignete Vermischung derselben zwar alle Lösungen herstellen, deren Zusammensetzung in bezug auf jene Bestandteile zwischen den Zu-

sammensetzungen der beiden Lösungen liegt, nicht aber solche, die an dem einen oder anderen Bestandteil reicher sind. So ist es nach jeder Richtung am zweckmäßigsten, die reinen Bestandteile, in die man die einzelnen Phasen, soweit sie Lösungen sind, zerlegen kann, als Bestandteile des Gebildes zu betrachten. Doch ist dies nicht notwendig; wenn man unter den möglichen Phasen des Gebildes diejenigen auswählt, die bezüglich der Zusammensetzung an den äußersten Grenzen stehen, so kann man offenbar aus ihnen alle anderen Phasen zusammensetzen, auch wenn sie nicht reine Stoffe sind.

Nun werden die vorkommenden Gebilde in solche geteilt werden können, bei denen zwei Phasen ausreichen, um alle anderen Phasen herzustellen; ferner in solche, wo hierzu drei, vier, fünf usw. Phasen erforderlich sind. Je nach dieser Anzahl spricht man von zwei, drei und mehr Bestandteilen des Gebildes, denn da die Mengen der zu solchen Herstellungen erforderlichen Phasen (innerhalb gewisser Grenzen) willkürlich verändert werden können, so liegen entsprechend viele Freiheiten bezüglich der Zusammensetzung vor. Und zwar ist, wie bereits dargelegt worden war, die Anzahl der hiervon herrührenden Freiheiten um eins weniger, als die Anzahl der erforderlichen Phasen.

Auch nach diesen Betrachtungen erscheinen die reinen Stoffe als an der Grenze der Lösungen stehend und dadurch ausgezeichnet, daß man

alle möglichen Lösungen von ihnen aus herstellen kann, was von den Lösungen endlicher Zusammensetzung nicht gilt. Wenn es auch möglich wäre, durch die formale Einführung negativer Mengen die Zusammensetzung aller vorkommenden Fälle mittelst zweier (bzw. dreier, vierer usw.) beliebiger Lösungen darzustellen, so entspricht doch einer solchen Darstellungsweise keine einfache physische Möglichkeit, und daher kommt in der Tat den reinen Stoffen auch für den Ausdruck der Beschaffenheit der Lösungen eine ausgezeichnete Stellung zu.

Zusammensetzung. Die Tatsache, daß man bei einem Bestandteile jede Phase aus jeder anderen ohne Rest herstellen kann, drückt man oft auch so aus, daß man sagt, jede Phase habe die gleiche Zusammensetzung, wie jede andere. Dieser Ausdruck ist offenbar eine Uebertragung aus den verwickelteren Fällen, denn gerade in diesem einfachsten Falle ist keine Phase aus irgendwelchen anderen Stoffen „zusammengesetzt," sondern alle sind in gleicher Weise einheitlich. Wir nennen daher besser solche Gebilde Gebilde erster Ordnung. Zweiter Ordnung sind dann solche Gebilde, bei denen zwei Phasen zur Herstellung einer dritten nötig sind usf.

Alle die Ueberlegungen können offenbar erst zur Geltung kommen, wenn mehr als eine Phase in Betracht gezogen wird. Solange nur eine einzige Phase vorliegt, kann natürlich die Frage gar nicht aufgeworfen werden, ob sie aus (nicht vor-

handenen) anderen Phasen zusammensetzbar ist oder nicht. Erst nachdem man eine zweite Phase durch entsprechende Verschiebung von Druck oder Temperatur hat entstehen lassen, kann man die Frage stellen und beantworten, ob hierbei die neue Phase die gleiche Zusammensetzung wie die alte hat, oder nicht. Diese Frage ist identisch mit der, ob der Uebergang der alten Phase in die neue vollständig unter konstanten Bedingungen erfolgen kann oder nicht. Damit dies der Fall ist, muß die Beschaffenheit des Rückstandes die gleiche bleiben, wieviel von der alten Phase auch in die neue verwandelt sein mag. Da nun die Eigenschaften der Lösungen stetig veränderlich mit der Zusammensetzung sind, so muß eine Phase, die ihre Eigenschaften bei dem Uebergange in eine neue stetig ändert, jedenfalls eine Lösung sein, denn sie ändert auch ihre Zusammensetzung, ohne deren Aenderung keine Aenderung der Eigenschaften möglich ist. Umgekehrt ist die Entscheidung nicht so einfach. Es ist denkbar, daß eine Lösung beim Uebergange in eine andere Phase auch dort eine Lösung von der gleichen Zusammensetzung bildet, und dann wird der Uebergang gleichfalls unter konstanten Bedingungen erfolgen. Solche Lösungen werden aber unter anderen Bedingungen, bei anderen Drucken und Temperaturen, oder indem Phasen anderer Formart gebildet werden, in allgemeinen Lösungen anderer Zusammensetzung liefern, und unter diesen anderen Bedingungen wird dann auch der Ueber-

gang nicht mehr konstant erfolgen. Denn wenn die neue Phase eine andere Zusammensetzung hat, als die alte, so muß durch ihre Bildung sich auch die Zusammensetzung des Rückstandes ändern, und damit werden auch die Uebergangsbedingungen (z. B. der Siedepunkt) andere.

Hieraus folgt also allgemein, daß die frühere Definition der Lösungen als unter stetig veränderlichen Bedingungen siedender oder gefrierender gleichteiliger Stoffe sachlich übereinkommt mit Definition, daß sie gleichteilige Phasen sind, die aus Bestandteilen in willkürlichen Verhältnissen hergestellt werden können.

Flüssige Lösungen. Ebenso wie gasförmige Lösungen dieselben allgemeinen Eigenschaften aufweisen, wie reine Gase, so verhalten sich auch flüssige Lösungen den reinen Flüssigkeiten so ähnlich, daß man die Lösungsnatur aus unmittelbarer Untersuchung einer Flüssigkeit als solcher nicht erkennen kann. Erst wenn man sie dadurch zerlegenden Einflüssen aussetzt, daß man sie teilweise in einen anderen Zustand übergehen läßt, tritt der Lösungscharakter in die Erscheinung, in dem z. B. das Gefrieren oder Sieden nicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vollständig durchgeführt werden kann, sondern sich ein von dem Verhältnis zwischen beiden Phasen abhängiges Gleichgewicht herausstellt.

F ü r d i e B e s c h a f f e n h e i t e i n e r f l ü s s i g e n (w i e ü b e r h a u p t e i n e r j e d e n) L ö s u n g i s t e s e r f a h r u n g s m ä ß i g g l e i c h g ü l t i g, a u f w e l c h e

Weise sie aus ihren Bestandteilen entstanden ist. So findet man bei einer Lösung von zwei Stoffen *A* und *B* keinen Unterschied, ob man etwa zu flüssigem *A* den Stoff *B* im flüssigen, festen oder gasförmigen Zustande zugefügt hat, vorausgesetzt nur, die Zusammensetzung nach Gewicht die gleiche ist und Temperatur wie Druck übereinstimmen. Auf die Formart der beteiligten Stoffe kommt es nur an, wenn die Lösungen im Gleichgewichte neben irgendwelchen anderen Phasen untersucht werden sollen, d. h. wenn die fraglichen Stoffe in ihren besonderen Formarten tatsächlich neben der Lösung anwesend sind. Es sind sonach bei den Lösungen zwei ganz verschiedene Gruppen von Eigenschaften zu unterscheiden: solche, die der Lösung allein zukommen, und solche, welche Gleichgewichte der Lösung mit anderen Phasen zum Ausdrucke bringen. Im ersteren Falle ist nur eine Phase, eben die Lösung, vorhanden oder es wird allein die eine Phase berücksichtigt; im anderen Falle liegen mindestens zwei Phasen vor. Es ist dies ganz derselbe Unterschied, wie er sich bei den ein- und mehrphasigen Zuständen der reinen Stoffe geltend gemacht hatte. Im einen Falle handelte es sich um spezifische Eigenschaften, im anderen um Gleichgewichte.

Als allgemeine Eigenschaften der flüssigen Lösungen lassen sich somit dieselben angeben, welche bezüglich der Flüssigkeiten überhaupt entwickelt worden sind. Die Zusammendrückbarkeit

und die Wärmeausdehnung sind gering und von Fall zu Fall verschieden. Eine jede Lösung hat ebenso wie ein reiner Stoff ihre besonderen Werte dieser und aller anderen Eigenschaften. Nur macht sich der Unterschied geltend, daß die Werte aller Eigenschaften nicht wie bei reinen Stoffen sprungweise verschieden sind, sondern daß es im allgemeinen immer möglich ist, zu einer gegebenen Lösung eine andere herzustellen, deren Eigenschaften beliebig wenig von denen der ersten abweichen. Auch bei flüssigen Lösungen erweisen sich die Eigenschaften als stetige Funktionen ihrer Zusammensetzung in bezug auf die reinen Stoffe, aus denen man sie herstellen kann. Doch besteht gegen die Gaslösungen der wesentliche Unterschied, daß sich die Eigenschaften nicht aus denen der Bestandteile nach der Mischungsregel (S. 158) ableiten lassen. Vielmehr ergibt sich beim Nachmessen in der Regel, daß der wirkliche Wert der Eigenschaft von dem nach der Mischungsregel berechneten um einen meßbaren Betrag abweicht. Die Abweichung kann positiv oder negativ sein, d. h. der wirkliche Wert kann größer oder kleiner sein, als der berechnete. Dies hängt oft davon ab, in welcher Form man die Eigenschaft ausdrückt. So ist beispielsweise der Raum, den eine Lösung einnimmt, in der Regel verschieden von dem Raum, den ihre Bestandteile vorher eingenommen hatten. Ist er beispielsweise kleiner, so ist die Abweichung der Räumigkeit negativ. Hieraus folgt aber, daß

die Dichte der Lösung größer sein muß, als die mittlere der Bestandteile; betrachtet man also die Dichte als den Ausdruck der fraglichen Eigenschaft, so liegt eine positive Abweichung vor.

Diese Abweichungen sind im allgemeinen um so kleiner, je verdünnter die Lösung ist, d. h. je mehr der eine Bestandteil im Verhältnis zum anderen überwiegt. Denn da bei einem reinen Stoffe, der die Grenze der Lösungen bildet, eine Abweichung überhaupt nicht vorhanden ist, ihr Wert also Null beträgt, so muß der Wert der Abweichung bei einer verdünnten Lösung sehr klein sein. Dieser Schluß beruht auf dem allgemeinen Gesetze, daß alle Eigenschaften der Lösungen stetige Funktionen der Zusammensetzung sind; wenn also die Zusammensetzung unbegrenzt wenig wechselt, sonach ändern sich auch die Eigenschaften unbegrenzt wenig.

Man unterscheidet bei Lösungen gelegentlich das Lösungsmittel und das Gelöste. Diese Bezeichnung ist willkürlich; sie wird so verstanden, daß das Lösungsmittel der Bestandteil genannt wird, welcher in verhältnismäßig größerer Menge anwesend ist. Denkt man sich aber die Zusammensetzung einer Lösung aus gleichen Teilen der Bestandteile gegeben, so würde dieses Kennzeichen versagen. Aendert man andererseits die Zusammensetzung der Lösung so, daß sie gerade durch diesen Punkt gleicher Mengen (oder 50 Prozent) geht, so würde unterhalb dieses Punktes der eine Bestandteil, oberhalb der andere

als Lösungsmittel zu bezeichnen sein, während doch die Eigenschaften sich nach dem eben ausgesprochenen Gesetze stetig ändern. Somit wird der Name Lösungsmittel nur dort anzuwenden sein, wo man den Umstand hervorheben will, daß einer von den Bestandteilen der Lösung innerhalb des betrachteten Gebietes wesentlich überwiegt.

Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten. Flüssige Lösungen können entstehen, indem Flüssigkeiten entweder Gase, oder andere Flüssigkeiten oder endlich feste Stoffe auflösen. Auch durch Wechselwirkung fester oder gasförmiger Stoffe können gelegentlich flüssige Lösungen entstehen, doch sind solche Fälle selten und werden später an geeigneter Stelle erwähnt werden. Wir betrachten zunächst die Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten.

Hier können wir zunächst das allgemeine Gesetz aussprechen, daß alle Gase sich mit allen Flüssigkeiten zu flüssigen Lösungen verbinden können. Hierin stimmen die flüssigen Lösungen mit den gasförmigen überein; dagegen tun sie es nicht mehr in bezug auf die Unbeschränktheit der Mischungsverhältnisse, denn im allgemeinen kann man nicht beliebige Mengen eines Gases in einer Flüssigkeit auflösen.

Bringt man bei gegebenen und unverändert erhaltenen Werten von Druck und Temperatur mit einer gegebenen Menge Flüssigkeit zunächst eine sehr kleine Menge eines Gases zusammen, so verschwindet diese als Phase. Man erhält

eine gleichteilige Flüssigkeit, deren Eigenschaften von denen der reinen Flüssigkeit um so weniger abweichen, je kleiner die Menge des Gases im Verhältnis zur Flüssigkeitsmenge gewählt war. Die Eigenschaften der Lösungen gehen also stetig aus denen der reinen Flüssigkeit hervor. Insofern verhalten sich die flüssigen Lösungen ganz wie die gasförmigen, doch besteht ein Unterschied insofern, als man die Eigenschaften der entstandenen Lösung nicht aus denen der Bestandteile vorausberechnen kann.

Vermehrt man die Menge des Gases, so verschwinden zunächst auch diese Zusätze und die Eigenschaften der entstehenden Lösungen weichen immer mehr von denen der reinen Flüssigkeit ab. Zwischen zwei verschiedenen Lösungen, die aus verschiedenen Mengenverhältnissen von Flüssigkeit und Gas entstanden waren, kann man beliebige viele andere Lösungen einschalten, deren Mengenverhältnisse zwischen jenen liegen. Dann liegen auch deren Eigenschaften zwischen denen jener zwei Lösungen. Die Lösungen bilden mit anderen Worten eine stetige Reihe sowohl in bezug auf ihre Zusammensetzung wie in bezug auf ihre Eigenschaften, oder die Eigenschaften der Lösungen sind stetige Funktionen ihrer Zusammensetzung.

Hat die relative Menge des Gases einen bestimmen Wert erreicht, so werden weitere Gasmengen nicht mehr von der Flüssigkeit gelöst und das überschüssige Gas bildet eine besondere

Phase neben der Lösung. Soviel Gas man jetzt auch noch zufügen mag, die Lösung bleibt in ihren Eigenschaften unverändert und die zugefügten Gasmengen finden sich in der Gasphase wieder. Man nennt eine solche mit einer anderen Phase im Gleichgewicht befindliche Lösung eine gesättigte (S. 100).

Das Absorptionsgesetz. Ein wesentlich anderes Bild ergibt sich, wenn man nicht den Druck in dem betrachteten Gebilde aus Gas und Flüssigkeit konstant wählt, sondern das Volum. Wir denken uns also in einen gegebenen Raum eine Flüssigkeit gebracht, die diesen Raum nicht völlig ausfüllt und nun eine kleine Menge eines Gases zugefügt. Dann wird wiederum eine Lösung des Gases in der Flüssigkeit entstehen*), aber es ist nicht möglich, daß die Gasphase vollständig verschwindet, da ja die Flüssigkeit nach der Voraussetzung den Raum nicht ausfüllt. Es wird demnach nur ein Teil des Gases in Lösung gehen, während der andere Teil den freien Raum des Gefäßes unter entsprechend vermindertem Drucke ausfüllt. Fügt man mehr Gas hinzu, so tritt eine neue Teilung zwischen dem Gasraume und dem Raume der flüssigen Lösung ein. Es wird mit

*) Allgemein gesprochen, wird auch etwas von der Flüssigkeit verdampfen, und auch die Gasphase wird in eine Lösung übergehen. Um die Betrachtungen für den Anfang nicht überflüssig zu verwickeln, nehmen wir an, daß die Flüssigkeit einen so kleinen Dampfdruck hat, daß wir diesen vernachlässigen können.

anderen Worten jedesmal sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen herstellen, und es entsteht die Frage, ob dieses Gleichgewicht sich gesetzmäßig ausdrücken läßt.

Zunächst ist wieder in Betracht zu ziehen, daß ein solches Gleichgewicht nicht durch die absoluten oder relativen Mengen beider Phasen bedingt wird, sondern nur durch eine Größe, die von diesen Werten unabhängig ist. Als solche Größe dient das Verhältnis der Menge zum Raume oder die Konzentration. In der Gasphase ist diese Größe gleich der Dichte. Für die Lösung kann man den Begriff der Teildichte analog dem des Teildruckes (S. 154) bilden, und dann ist die Konzentration gleich dieser Teildichte, d. h. gleich der Menge des gelösten Gases, geteilt durch den Raum der Lösung. Doch ist die Bezeichnung Konzentration gebräuchlicher. Wir wollen ihn neben dem zweckmäßigen Begriff der Teildichte gebrauchen.

Für die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten gilt nun das Gesetz, daß beim Gleichgewicht die Teildichten des Gases in beiden Phasen in einem konstanten, vom Drucke unabhängigen Verhältnisse stehen. Wird also etwa in der Gasphase der Druck und die diesem proportionale Dichte um das dreifache vermehrt so steigt auch die Teildichte in der flüssigen Lösung um das Dreifache, oder die Sättigung tritt erst ein, nachdem der dreifache Betrag an Gas aufgenommen worden ist. Das Verhältnis

der Dichte in der Gasphase zu der Teildichte in der flüssigen heißt die relative Löslichkeit des Gases; man kann dies Gesetz auch so aussprechen, daß die relative Löslichkeit der Gase unabhängig vom Drucke ist. Dagegen ist die absolute Löslichkeit oder die von der Volumeinheit der Flüssigkeit aufgenommene Gewichtsmenge proportional dem Drucke oder auch proportional der Dichte des Gases.

Dies wichtige Gesetz ist von Henry entdeckt und später von Bunsen geprüft und bewahrheitet worden. Es gilt allerdings nicht für alle Gaslösungen, sondern nur für solche, die verhältnismäßig wenig Gas enthalten.

Lösungen flüssig-flüssig. Wenn zu einer Flüssigkeit kleine Mengen einer anderen Flüssigkeit gesetzt werden, so entsteht im allgemeinen eine flüssige Lösung, deren Eigenschaften denen der im Überschusse vorhandenen Flüssigkeit sehr nahe kommen. Grundsätzlich wird man annehmen dürfen, daß jede Flüssigkeit jede andere löst, wenn auch gegebenenfalls nur in äusserst geringer Menge. Aber da jede Flüssigkeit einerseits jedes Gas löst, und andererseits jede Flüssigkeit einen gewissen, wenn auch häufig sehr geringen Dampfdruck besitzt, so ergibt sich, daß jede Flüssigkeit jedenfalls die Dämpfe jeder anderen lösen wird. Für die Eigenschaften der entstehenden Lösung ist es aber ohne Bedeutung, auf auf welchem Wege sie hergestellt worden ist, und somit muß eine Lösung, die aus Flüssigkeit und

Dampf herstellbar ist, auch aus der ersten Flüssigkeit und der durch Verflüssigung des Dampfes erhaltbaren zweiten Flüssigkeit herstellbar sein.

Die Erfahrung bestätigt diesen allgemeinen Schluß insofern, als dort, wo wir empfindliche Mittel für den Nachweis der gelösten Flüssigkeit haben, wir sie als löslich in sehr vielen anderen Flüssigkeiten oder Lösungsmitteln erkennen. Jede Erweiterung unserer Hilfsmittel für den Nachweis kleinerer Mengen erweitert den Kreis der Lösungsmittel des fraglichen Stoffes und so ist es eine gerechtfertigte Schlußfolgerung, daß man bei weiterer Ausdehnung der Grenze der Nachweisbarkeit schließlich alle Flüssigkeiten als Lösungsmittel wird nachweisen können. Somit entspricht eine solche Annahme am besten der Gesamtheit der bisherigen Erfahrungen.

Man nennt solch einen Schluß, durch welchen ein begrenzter Kreis von Erfahrungen auf einen weiteren Kreis ähnlicher, aber noch nicht untersuchter Fälle ausgedehnt wird, einen I n d u k t i o n s s c h l u ß, und zwar auf Grund einer u n v o l l s t ä n d i g e n Induktion. Ein solcher Schluß bringt keine Gewißheit mit sich, sondern nur Wahrscheinlichkeit, deren Grad von dem Grade der Ähnlichkeit der verglichenen Fälle, abhängt. In den Naturwissenschaften spielen derartige Schlüsse eine sehr wichtige Rolle, da von ihnen der Fortschritt der Erkenntnis abhängt. Solange aber die Bestätigung durch die Erfahrung noch nicht

erbracht ist, muß man sich bewußt bleiben, daß möglicherweise ein Irrtum vorliegt.

Unbegrenzte Löslichkeit. Vermehrt man den Zusatz der zweiten Flüssigkeit zu der ersten, dem Lösungsmittel, so können zwei Fälle eintreten. Entweder werden alle diese Zusätze weiter aufgelöst, und es entstehen neue gleichteilige Lösungen von stetig veränderlichen Eigenschaften, oder nachdem der Zusatz eine bestimmte verhältnismäßige Menge überschritten hat, wird weitere Flüssigkeit nicht aufgelöst, sondern bleibt als zweite flüssige Phase neben der ersten bestehen. Wir betrachten zunächst den ersten Fall, indem wir ihn den der unbegrenzten Löslichkeit nennen.

Durch den zunehmenden Zusatz der zweiten Flüssigkeit nimmt deren verhältnismäßige Menge im Vergleich zur ersten zu, und die entstehende Lösung nähert sich in ihren Eigenschaften mehr und mehr der zweiten Flüssigkeit. Alle möglichen Lösungen bilden demgemäß eine stetige Reihe, die von der ersten Flüssigkeit zur zweiten hinführt und durch die beiden Ausgangsflüssigkeiten begrenzt ist. Sind diese reine Stoffe, so bilden deren Lösungen also einen stetigen Übergang zwischen den Eigenschaften dieser reinen Stoffe. Insofern verhalten sich die flüssigen Lösungen völlig übereinstimmend mit den gasförmigen, nur daß bei letzteren die unbegrenzte Löslichkeit allgemein ist, während sie bei Flüssigkeiten einen

besonderen und nicht einmal den häufigsten Fall bildet.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Gasen besteht aber insofern, als die Eigenschaften der flüssigen Lösungen zwar eine stetige Reihe zwischen denen der Bestandteile bilden, aber ihren Werten nach nicht durch einfache Summierung berechnet werden können. Vielmehr zeigen die Eigenschaften der flüssigen Lösungen in der Regel mehr oder weniger bedeutende Abweichungen von den durch die Mischungsrechnung gefundenen Werten, und zwar solche, die bisher noch unter keine allgemeine Gesetzmäßigkeit haben gebracht werden können.

Trägt man daher die Zusammensetzung aller möglichen Lösungen aus zwei Bestandteilen längs einer Horizontalen ab, und errichtet in jedem Punkte Senkrechte, welche die Werte irgendeiner Eigenschaft ausdrücken, die den verschiedenen Lösungen zukommt, so werden alle oberen Endpunkte dieser Senkrechten eine stetige Linie bilden, die an beiden Enden die betreffende Eigenschaft der reinen Bestandteile ausdrückt. Diese Linie ist bei Gasen eine Gerade, denn da hier die Eigenschaften der Bestandteile durch den Lösungsvorgang nicht beeinflußt werden, so ändern sie sich porportional den Anteilen der Bestandteile in der Lösung, was eben die gerade Verbindungslinie ergibt. Bei flüssigen Lösungen ist dagegen diese Linie in der Regel keine Gerade, wenn es

auch einzelne Fälle gibt, in denen eine Abweichung von der Geraden innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Dagegen ist die Verbindungslinie immer stetig, d. h. sie enthält an keiner Stelle Knicke oder Brüche. Ein solches Verhalten läßt sich aus der Stetigkeit der Mengenverhältnisse erwarten, in denen die Bestandteile zur Lösung zusammen-

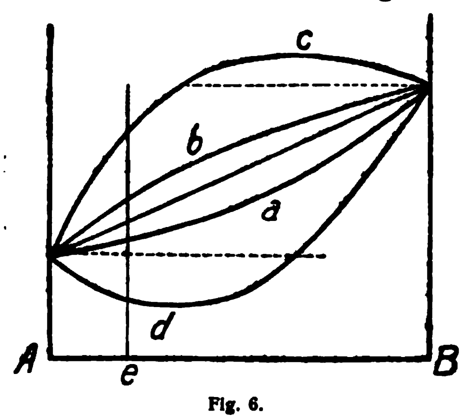


Fig. 6.

treten können. Es ist auch, gerade weil dieser Satz in Zweifel gezogen worden war, durch sehr eingehende experimentelle Untersuchungen erwiesen worden, daß in der Tat in allen genau untersuchten Fällen Stetigkeit nachweisbar war. Der Induktionsschluß ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Stetigkeit eine allgemeine Erscheinung ist.

Maxima und Minima. Die Abweichung von der Geraden kann nun entweder so erfolgen, daß die gekrümmte Verbindungslinie unterhalb der

Geraden liegt oder oberhalb, a und b in Fig. 6. Beide Fälle sind beobachtet worden. Ebenso sind verwickeltere Linien möglich.

Wenn die Krümmung grösser und grösser wird, so können Gestalten wie c und d entstehen. In diesem Falle liegen die Eigenschaften gewisser Lösungen nicht mehr zwischen den Eigenschaften der reinen Stoffe, sondern darüber hinaus. Die entsprechenden Kurven haben ein Maximum oder ein Minimum. Ferner gibt es in einem solchen Falle immer eine Lösung, welche den gleichen Wert der Eigenschaft aufweist, wie einer der reinen Bestandteile. Man findet die Zusammensetzung dieser Lösung, wenn man von dem Punkte des Bestandteils eine Horizontale zieht und den Durchschnittspunkt mit der Kurve beobachtet. Hat diese ein Minimum, so trifft dies für den Bestandteil mit dem kleineren Wert der Eigenschaft zu; hat sie ein Maximum, so kommt der andere Bestandteil in Frage. Fig. 6 läßt dies auf einen Blick erkennen.

Gleichfalls erkennt man, daß ein Maximum oder Minimum um so leichter, d. h. bei um so geringerer Abweichung der Kurve von einer Geraden eintreten wird, je näher sich die Werte der Eigenschaft bei den beiden Bestandteilen kommen. Sind diese Werte gleich, so liegen beide Endpunkte der Kurve auf gleicher Höhe, und jede Abweichung von der Geraden führt notwendig zu einem Maximum oder Minimum. In diesem

Grenzfalle liegen auch sämtliche Eigenschaftwerte der Lösungen ausserhalb der der Bestandteile.

Das Vorhandensein eines Maximums oder Minimums, allgemein gesprochen eines ausgezeichneten Wertes, führt oft zu besonderen Eigentümlichkeiten der zugehörigen Lösung. Wir werden später einige derartige Fälle kennen lernen.

Begrenzte Löslichkeit. Wir betrachten nun den Fall, daß zwei Flüssigkeiten sich nur begrenzt lösen. Gehen wir von dem Bestandteile A aus, so wird demnach ein Zusatz von B zwar zunächst gelöst, über einen bestimmten Betrag hinaus dagegen nicht mehr. Da nun aber alle Flüssigkeiten einander lösen, so gilt ganz dieselbe Betrachtung für den Bestandteil B, falls man ihm mehr und mehr A hinzufügt. Sowie also einer der beiden Bestandteile im Überschusse anwesend ist, kann er nicht mehr als reiner Stoff vorhanden sein, sondern enthält den anderen Stoff gelöst. Die beiden Flüssigkeiten, welche auf solche Weise nebeneinander ungelöst bestehen, sind daher Lösungen, nämlich eine mit vorwiegendem A und eine mit vorwiegendem B. Beide sind gesättigte Lösungen.

Zeichnen wir wieder die Zusammensetzung der Lösungen auf eine Horizontale, so wird es neben A einen Punkt a geben, welcher den größten Anteil von B ausdrückt, der in A aufgelöst werden kann. Ebenso gibt es in der Nähe von B einen Punkt b, welcher den größten Anteil von A ausdrückt, der in B aufgelöst sein kann. Alle zwischen

diesen Punkten liegenden Zusammensetzungen kommen als Lösungen nicht vor.

Wenn man daher (Fig. 7) die beiden Bestandteile in einem Verhältnis zusammenbringt, welches

A a c b B

Fig. 7.

innerhalb der Strecke A a liegt, so wird eine gleichteilige Lösung entstehen, die vorherrschend viel A enthält und deshalb dem reinen Stoffe A ähnlich ist. Umgekehrt entsteht innerhalb des Gebietes b B wiederum eine gleichteilige Lösung, nur mit Eigenschaften, die denen des Stoffes B ähnlich sind.

Was geschieht nun, wenn man beide Bestandteile in einem zwischenliegenden Verhältnisse c zusammenbringt? Da sich nicht eine Lösung bilden kann, so bilden sich deren zwei, nämlich die Lösung a und die Lösung b. Je nachdem das Verhältnis der beiden Bestandteile näher an a oder b liegt, wird sich mehr von der entsprechenden gesättigten Lösung bilden, und zwar gibt das Verhältnis c a : c b der Linien unmittelbar das Verhältnis der beiden Mengen an.

Da beide Lösungen gesättigt sind, so haben sie unveränderliche Zusammensetzung, solange Druck und Temperatur unverändert bleiben. Mit dem Phasengesetze stimmt dies, denn durch Druck und Temperatur ist über zwei Freiheiten verfügt und durch das Bestehen zweier flüssigen Phasen

über zwei andere. Da die Summe bei zwei Bestandteilen vier ist, so ist damit über alle vorhandenen Freiheiten verfügt und die Zusammensetzung beider Phasen muß ganz bestimmte Werte haben.

Einflüsse von Druck und Temperatur. Die Grenzpunkte *a* und *b* sind, wie bereits bemerkt, vom Drucke und von der Temperatur abhängig, und auf Grund der S. 130 gegebenen Überlegungen ist es leicht, folgende Beziehungen abzuleiten.

Da bei der gegenseitigen Lösung von Flüssigkeiten eine Änderung des Volums nur in geringem Maße stattfindet, so wird auch eine Änderung des Druckes nur einen geringen Einfluß auf das Lösungsgleichgewicht haben. Die Punkte a und b werden sich also durch den Druck nur wenig verschieben. Die Verschiebung wird bei Druckvermehrung in solchem Sinne erfolgen, daß der Druck vermindert wird, d. h. es wird der Vorgang stattfinden, durch den sich das Volum verkleinert. In den meisten Fällen findet bei der Bildung der Lösung eine Volumverkleinerung statt; wenn also dadurch, daß eine Lösung reicher an dem Bestandteil wird, welcher in geringerer Menge in ihr enthalten ist, das Gesamtvolum sich vermindert, so wird eine solche Löslichkeitszunahme durch den Druck bewirkt werden; im entgegengesetzten Falle umgekehrt.

Ähnlich läßt sich der Einfluß der Temperatur beurteilen. Es wird bei Temperatursteigerung derjenige Vorgang eintreten, welcher Wärme ver-

braucht. Tritt dies für die beiderseitige Konzentrationsvermehrung ein, so wird diese die Folge einer Temperaturerhöhung sein und umgekehrt. Beide Fälle sind experimentell beobachtet worden, doch scheint der erste im allgemeinen der häufigere zu sein: die gegenseitige Löslichkeit zweier unvollständig löslicher Flüssigkeiten nimmt meist mit steigender Temperatur zu.

Hierbei ist zu beachten, daß jeder der beiden Punkte *a* und *b* sich bei solchen Änderungen unabhängig vom anderen verschiebt, denn die Volumänderung oder Wärmetönung ist im allgemeinen durchaus nicht gleich für eine bestimmte Konzentrationsänderung, je nachdem sie bei *a* oder bei *b* stattfindet. Es muß daher der entsprechende Einfluß für jeden dieser Punkte besonders bestimmt werden, und es ist keineswegs ausgeschlossen, daß eine gegebene Änderung des Druckes den einen Punkt nach der Mitte hin und den anderen nach dem Rande hin verschiebt.

Der kritische Lösungspunkt. Ändern wir bei einem teilweise löslichen Flüssigkeitspaare die Temperatur in solchem Sinne, daß sich die beiden Punkte *a* und *b* immer mehr nähern, so werden sie schließlich zusammenfallen. Hierbei ist also das Gebiet, innerhalb dessen zwei gesättigte Flüssigkeiten entstehen, immer enger geworden und verschwindet schließlich. Ändert man die Temperatur noch weiter im gleichen Sinne, so hat man es mit unbeschränkt oder in allen Verhält-

nissen löslichen Flüssigkeiten zu tun. Beide Fälle gehen also stetig ineinander über.

Bevor dieser Punkt erreicht worden ist, haben folgende Änderungen in der Beschaffenheit der beiden Lösungen stattgefunden. Dadurch, daß die Punkte *a* und *b* sich mehr und mehr nähern, wird angegeben, daß sich die Zusammensetzung der beiden Lösungen mehr und mehr

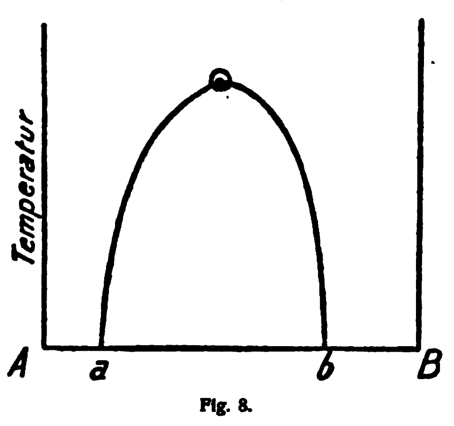


Fig. 8.

genähert hat. Fallen schließlich beide Punkte zusammen, so heißt dies, daß beide Zusammensetzungen gleich geworden sind. Da außerdem Druck und Temperatur in beiden nach der Voraussetzung gleich sind, so bleibt gar kein Unterschied mehr zwischen beiden Lösungen bestehen: sie sind gleich geworden. Damit muß auch die bisherige Trennungsfläche verschwinden, die wegen der Unmischbarkeit bestanden hat; beide Lösungen fließen zu einer gleichartigen Flüssigkeit zu-

sammen. Erweitert man Fig. 7 derart, daß man die zu steigenden Temperaturen gehörigen Punkte a und b entsprechend höher legt, so erhält man Fig. 8 als Veranschaulichung der eben beschriebenen Verhältnisse.

Wir haben bereits einen Fall kennen gelernt, in welchem zwei Phasen infolge stetiger Annäherung ihrer Eigenschaften gleich geworden sind, den zwischen Flüssigkeit und Dampf bei mehr und mehr gesteigerter Temperatur. Der Temperatur- und Druckpunkt, bei welchem dies eintrat, ist dort der kritische Punkt genannt worden. Auch hier darf man also von einem kritischen Lösungs-Punkt sprechen, wenn man unter einem kritischen Punkt einen solchen versteht, bei welchem zwei Phasen gleich werden. Nur sind hier die Verhältnisse etwas verwickelter, weil wir es mit einem Gebilde aus zwei Bestandteilen zu tun haben.

In dem früheren Beispiel gab es für jeden Stoff nur einen einzigen kritischen Punkt. Denn bei einem Bestandteil ist die Summe der Phasen und Freiheiten drei; haben wir Flüssigkeit und Dampf, so besteht noch eine Freiheit, und fügen wir die Bedingung hinzu, daß beide gleich werden sollen, so haben wir über diese letzte Freiheit verfügt und es gibt nur eine Temperatur und einen Druck, der diesen Bedingungen genügt, eben die kritische Temperatur und der kritische Druck. Hierbei besteht noch eine bestimmte kri-

tische Dichte oder Räumigkeit, und damit sind die Kennzeichen dieses Punktes erschöpft.

Im Falle des kritischen Lösungspunktes haben wir zwei Phasen und die Bedingung, daß beide gleich werden sollen. Dies sind drei Bestimmungen, während die Summe vier ist. Es besteht also noch eine Freiheit: der Druck ist beliebig wählbar und durch Änderung des Druckes wird die kritische Lösungstemperatur beeinflußt werden. Oder man kann die kritische Lösungstemperatur frei wählen, wenn man den Druck darnach nimmt; bei dem kleinen Einfluß, den große Druckänderungen auf die Löslichkeit von Flüssigkeiten haben (S. 198), ist aber die Verschiebung der Temperatur nur gering und experimentell werden nur kritische Lösungstemperaturen erreichbar sein, welche ganz in der Nähe der gewöhnlichen, dem Drucke einer Atmosphäre entsprechenden liegen.

Statt eines kritischen Punktes im strengen Sinne erhalten wir also eine kritische Linie, die allerdings nur über ein sehr kleines Temperaturgebiet geht, selbst wenn man den Druck sehr stark ändert. Praktisch kommt diese Veränderlichkeit etwa so viel oder so wenig in Frage, wie die Änderung des Schmelzpunktes durch den Druck.

Scheidung flüssiger Lösungen. Die allgemeine Umkehrbarkeit der Lösungen bedingt, daß ebenso wie flüssige Lösungen aus reinen Stoffen hergestellt werden können, sie auch wieder in ihre Bestandteile müssen zerlegt werden können. In

der Tat ist dies der Fall, und es treten dabei Verhältnisse auf, die denen bei der Scheidung gasförmiger Lösungen durch poröse Wände (S. 161) ganz ähnlich sind, wenn auch anscheinend die angewendeten Mittel ganz andere Beschaffenheit haben.

Die Scheidung der Bestandteile aus einer Lösung kann zunächst dadurch erfolgen, daß man die Temperatur weit genug erniedrigt, bis sich eine feste Phase ausscheidet. Da wir bereits wissen, daß feste Phasen in den meisten Fällen aus reinen Stoffen bestehen, so ist hiermit die Trennungsaufgabe grundsätzlich gelöst. Diese Art der Scheidung ist also der durch eine ideal halbdurchlässige Wand vergleichbar, die nur einen Bestandteil durchlässt und somit unmittelbar die reinen Bestandteile liefert. Da indessen die Gleichgewichte zwischen flüssigen und festen Phasen noch nicht beschrieben worden sind, so soll die Betrachtung dieses Falles auf später verschoben werden.

Die andere Möglichkeit der Scheidung einer Lösung in ihre Bestandteile liegt in der Herstellung einer gasförmigen Phase durch passende Temperaturerhöhung oder Druckverminderung. Da es experimentell sehr viel bequemer ist, bei erhöhter Temperatur als bei vermindertem Drucke zu arbeiten, so ist das erstere Verfahren in viel allgemeinerer Anwendung und das zweite wird nur dort benutzt, wo die Erhöhung der Temperatur aus irgendeinem Grunde vermieden werden soll.

Eine Einsicht in das Verfahren ergibt sich aus der Kenntnis der Gesetze, welche die hier auftretenden Gleichgewichte regeln.

Die Dämpfe von Lösungen. Befindet sich eine flüssige Lösung neben ihrem Dampfe im Gleichgewichte, so haben wir es mit der Vereinigung zweier Fälle zu tun, die wir der Einfachheit wegen früher (S. 169 und S. 186) einzeln untersucht haben. In dem einen Falle war nämlich vorausgesetzt worden, daß zwar eine Gasphase eine Lösung bildet, nicht aber die flüssige, und im anderen Falle war die umgekehrte Voraussetzung gemacht worden. Wie bereits damals bemerkt wurde, stellen diese Annahmen nur Grenzfälle dar, und der allgemeine Fall wird dadurch gekennzeichnet, daß beide Phasen Lösungen bilden.

Wir untersuchen zunächst, entsprechend dem gewöhnlichen praktischen Verfahren eine Isobare, d. h. bestimmen die Temperaturen, bei welchen die verschiedenen Lösungen den gleichen Druck haben. Ist dieser Druck der Atmosphärendruck, sind so diese die gewöhnlichen Siedepunkte.

Nun können wir diese Siedepunkte als eine Eigenschaft der Lösungen auffassen und auf sie die Betrachtungen anwenden, welche S. 193 für diese angestellt worden sind. Eine jede Reihe von Lösungen aus zwei Bestandteilen A und B wird also eine stetige Reihe von Siedepunkten geben, welche zwischen denen der reinen Bestandteile ununterbrochen verlaufen, wenn die

Flüssigkeiten sich in allen Verhältnissen lösen. Diese letztere Voraussetzung soll bis auf weiteres festgehalten werden. Diese Siedepunktslinien können alle die S. 194, Fig. 6, gezeichneten Formen haben, und es sind in der Tat alle experimentell beobachtet worden.

Wenn wir nun irgendeine Lösung zum Sieden bringen, so wird im allgemeinen ihr Dampf eine andere Zusammensetzung haben, als die Flüssigkeit. Der Unterschied muß notwendig so liegen, daß durch die Dampfbildung der Rückstand einen höheren Siedepunkt erlangt. Man pflegt dies auch oft so auszudrücken, daß man sagt, der leichter flüchtige Anteil geht zunächst in den Dampf über. Denn wenn durch die Verdampfung der Siedepunkt sänke, so würde hierdurch alsbald der Dampfdruck bei der vorhandenen Temperatur mehr als eine Atmosphäre betragen und die weitere Verdampfung müßte explosiv vor sich gehen. Dies widerspricht unserer Voraussetzung, daß wir es mit Gleichgewichten zu tun haben; tatsächlich hat man auch nur ansteigende Veränderungen des Siedepunktes bei den hierhergehörigen Lösungen beobachtet.

Der Siedepunkt kann sich natürlich nur dadurch ändern, daß sich die Zusammensetzung der Lösung ändert. Betrachtet man also die Siedepunktslinie der benachbarten Lösungen, so kann man voraussagen, in welchem Sinne sich die Zusammensetzung einer flüssigen Lösung ändern wird, wenn man sie zum Sieden bringt. Sie wird

sich nach der Zusammensetzung verschieben, welche den höheren Siedepunkt ergibt.

Ziehen wir z. B. durch die Siedepunktslinien von Fig. 6 eine Senkrechte über dem Punkte *e*, der die Zusammensetzung einer Lösung darstellt, so wird sich diese Zusammensetzung nach rechts verschieben, wenn die Siedepunktslinie eine von den Formen *a*, *b*, *c* hat, und nach links in dem Falle *d*.

Nach der umgekehrten Seite liegt natürlich die Zusammensetzung des Dampfes, denn damit z. B. mehr von dem Stoffe *A* im Rückstande bleibt, muss mehr von *B* in den Dampf gegangen sein.

Wenn man daher eine solche Lösung zum Sieden bringt, so wird sie nicht bei konstanter Temperatur verdampfen, sondern diese wird mehr und mehr steigen, bis der letzte Anteil verflüchtigt ist. Statt einer bestimmten Siedetemperatur wie bei reinen Stoffen finden wir ein Siedegebiet, ganz entsprechend der bereits am Anfange unserer Betrachtungen (S. 96) gegebenen Definition der Lösungen.

Ganz ähnliche Verhältnisse findet man, wenn man den Versuch umkehrt, indem man zuerst die Temperatur so hoch annimmt, daß die ganze Lösung sich in Dampfgestalt befindet. Kühlt man stufenweise ab, so wird sich der erste Tropfen Flüssigkeit bei einer gewissen Temperatur zeigen, die aber nicht gleich ist der Temperatur, bei welcher eine gleich zusammengesetzte Flüssigkeit eben zu sieden beginnt, sondern gleich der Tem-

peratur, bei welcher die letzte Flüssigkeit verdampft war. Hierbei ist in beiden Fällen angenommen, daß sich Dampf und Flüssigkeit beständig im Gleichgewicht befinden. Ebenso, wie wir vorher ein Siedegebiet hatten, haben wir nun ein Verflüssigungsgebiet. Beide Gebiete decken sich, wie sich der Siedepunkt eines reinen Stoffes mit seinem Verflüssigungspunkt deckt.

Um demnach die ganze Erscheinung zur Anschauung zu bringen, haben wir für jede Zusammensetzung zwei Temperaturpunkte zu bestimmen: einen niedrigsten, wo der erste Dampf neben der Flüssigkeit bestehen kann, und einen höchsten, wo der erste Tropfen Flüssigkeit neben dem Dampfe bestehen kann. Zwischen beiden liegt das Verdampfungs- bzw. Verflüssigungsgebiet.

Da für jede Zusammensetzung der Lösung zwei solche Punkte gehören, die beide stetig Kurven bilden, so gelangt man zu einer Gesamtdarstellung wie Fig. 9. Die beiden Kurven müssen nämlich, wie gezeichnet, an den beiden Enden zusammenlaufen. Denn die beiden Enden stellen reine Stoffe dar; dort erfolgt also die ganze Verdampfung und Verflüssigung bei einer einzigen konstanten Temperatur. Im ganzen Verlaufe, wo beide Linien getrennt sind, liegt die auf die Zusammensetzung des Dampfes bezogene immer oberhalb der auf die der Flüssigkeit bezogenen.

Man kann den Verlauf dieser Doppellinie auf zweierlei Weise bestimmen, nachdem man zu-

nächst die Siedepunkte aller Lösungen als Funktion der Zusammensetzung ermittelt hat. Man verwandelt entweder eine Lösung von bekannter Zusammensetzung ganz in Dampf und mißt die Temperatur, bei welcher unter dem Abkühlen die erste Flüssigkeit auftritt. Dadurch erhält man den senkrecht über jedem Punkte der Flüssigkeitslinie belegenen Punkt der Dampflinie, also z. B. zum

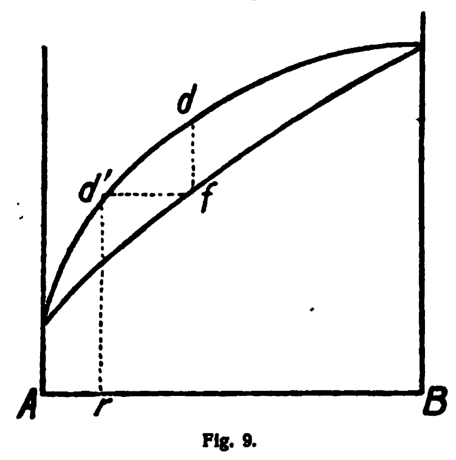


Fig. 9.

Punkte *f* den Punkt *d*. Oder man bestimmt die Zusammensetzung des ersten Destillats, d. h. des Dampfes, welcher mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht ist. Diese Zusammensetzung gehört zu derselben Temperatur, nämlich der untersten Siedetemperatur der Lösung und wenn man daher über den Punkt *r*, der diese Zusammensetzung des Dampfes darstellt, eine Senkrechte errichtet, so gibt ihr Durchschnitt *d'* mit der Horizontalen von

dem Flüssigkeitspunkte *f* aus den zugehörigen Dampfpunkt.

Aus dieser Konstruktion folgt umgekehrt, daß, wenn man beide Linien kennt, man die Zusammensetzungen aller flüssigen und gasförmigen Phasen, die miteinander im Gleichgewicht sind, bestimmen kann, indem man Horizontalen durch die Doppellinie legt. Die beiden Durchschnittspunkte einer solchen Horizontalen ergeben die beiden Zusammensetzungen.

Die eben angestellten Betrachtungen finden ihre Anwendung auf beide Fälle *a* und *b* der Fig. 6, unabhängig davon, ob die Siedepunktslinien ihre hohle oder gewölbte Seite nach unten kehrten. Im Falle ein Maximum oder Minimum der Siedelinie vorhanden ist, treten neue Verhältnisse auf, die wir alsdann betrachten wollen. Zunächst sei noch erst die Anwendung dieser allgemeinen Beziehungen auf die Scheidung der flüssigen Lösungen in ihre Bestandteile erörtert.

Destillation. Da die Dämpfe im allgemeinen eine andere Zusammensetzung haben, als die flüssige Lösung, so kann man dadurch, daß man diese Dämpfe durch Abkühlen wieder verflüssigt, eine gegebene Lösung in zwei Anteile von verschiedener Zusammensetzung sondern und so eine Scheidung bewirken. Diese ist vollständig in dem Falle, daß einer dem Bestandteile keinen messbaren Dampfdruck besitzt und daher der Dampf nur aus dem anderen Bestandteil besteht. Dann

braucht man nur die durch Erwärmen entstehenden Dämpfe immerfort zu entfernen und zu verflüssigen, um den einen Bestandteil im Rückstande und den anderen im übergegangenen Anteil zu finden. Man macht hiervon beispielsweise Gebrauch, wenn man reines Wasser aus dem gewöhnlichen Fluß- und Quellwasser herstellen will. Das letztere enthält verschiedene Stoffe, die aus den Bestandteilen des Erdbodens aufgelöst sind, mit dem es in Berührung gekommen ist. Diese Stoffe haben beim Siedepunkte des Wassers keinen messbaren Dampfdruck und wenn man daher den aus „unreinem" Wasser erzeugten Dampf verflüssigt, so erhält man Wasser, das von den Stoffen frei und „rein" ist.

Der Vorgang, durch welchen eine Flüssigkeit in Dampf verwandelt und dieser Dampf wieder verflüssigt wird, heißt Destillation. Er erfordert ein Siedegefäß, in welchem der Dampf erzeugt wird, gewöhnlich Retorte genannt, und eine Vorrichtung, um den Dampf zu verflüssigen, den Kühler. Beim Arbeiten im Kleinen sind diese Geräte meist aus Glas; im Großen benutzt man metallene Apparate, weil gläserne zu zerbrechlich sind.

Die Möglichkeit, durch Destillation reine Stoffe herzustellen, ist für den Chemiker sehr wichtig, und die Erfindung des Destillierens, die sich im früheren Mittelalter verbreitete, war daher ein großer Fortschritt, durch welchen die Kennt-

nis der reinen Stoffe im Gegensatze zu den früher bekannten Lösungen sehr befördert wurde.

Gebrochene Destillation. Sind beide Bestandteile flüchtig, so ist die Scheidung durch eine einmalige Destillation sehr unvollkommen, denn die beiden Anteile, die man hierbei gewinnt, enthalten noch beide Bestandteile, nur in anderen Verhältnissen. Eine Vervollständigung der Scheidung, bis sie praktisch vollendet ist, kann man durch eine passende Teilung und Wiederholung der Destillation bewirken.

Es liegen hier ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie sie S. 160 für die Scheidung einer gasförmigen Lösung durch poröse Scheidewände beschrieben worden sind. Dem Falle, daß die Scheidewand nur einen Bestandteil durchläßt und den anderen vollständig zurückhält, entspricht der Fall, daß nur der eine Bestandteil Dampf bilden kann. Ebenso entsprechen sich verschiedene Grade der Durchlässigkeit und der Flüchtigkeit. Zwei Stoffe, die unter allen Umständen gleich durchlässig oder gleich flüchtig wären, könnte man überhaupt nicht scheiden. Solche könnte man aber auch nicht unterscheiden, denn sie wären gleich.

Man kann also auf die Scheidung durch Destillation ganz dieselben Anweisungen anwenden, welche S. 163 für die Scheidung mittelst poröser Wände gegeben worden sind. Man wird also die gesamte Lösung zunächst durch Destillation in zehn (oder irgendeine andere Anzahl)

Teile trennen, dann jeden Teil wieder destillieren und in zwei Hälften gesondert auffangen, die ähnlichen Hälften systematisch zusammengießen und die Destillationen wiederholen, bis die ganze Lösung in ihre Bestandteile geschieden ist. Auch in diesem Falle wären, theoretisch gesprochen, unendlich viele Destillationen erforderlich, um eine absolute Trennung zu erzielen. Da indessen lange vorher unsere Hilfsmittel, die allerletzten Reste des fremden Bestandteils in der nahezu reinen Flüssigkeit zu erkennen, erschöpft zu sein pflegen, so gibt es immer ein praktisch genügendes Ende der Scheidung.

Man kann dieses Scheidungsverfahren durch Destillation sehr erheblich vereinfachen, wenn man die Destillation so leitet, daß die soeben getrennt beschriebenen Vorgänge gleichzeitig erfolgen. Dies geschieht dadurch, daß man die aus der Lösung aufsteigenden Dämpfe teilweise verflüssigt und die entstandene, an dem flüchtigeren Stoffe reichere Lösung so in das Destilliergefäß zurückfließen läßt, daß sie mit den aufsteigenden Dämpfen in Berührung tritt. Hierdurch wird sie von neuem teilweise verdampft und der Dampf enthält noch mehr von dem flüchtigeren Bestandteile; ebenso werden aus den zutretenden Dämpfen die weniger flüchtigen Anteile wieder verflüssigt, während ein flüchtigerer Anteil in Dampfgestalt verbleibt. Es wären also während der einen Destillation tatsächlich viele nacheinander erfolgende Destillationen in einem solchen

Sinne ausgeführt, daß in Dampfgestalt schließlich nur der Anteil mit dem größten Dampfdrucke verbleibt, und in flüssiger Gestalt der mit dem geringsten.

Man führt dies aus, indem man die Dämpfe durch einen „Destillieraufsatz“ treten läßt, in welchem diese regelmäßige teilweise Verflüssigung in solcher Weise vorgenommen wird wie sie eben beschrieben wurde. Die technische Einrichtung dieser Apparate ist wieder verschieden je nach dem Maßstabe. Im Großen werden meist übereinandergebaute Kammern benutzt, deren Temperatur durch geeignete Kühlung wie erforderlich geregelt wird. Im Kleinen setzt man auf den Destillierkolben eine weite, mit Glasperlen gefüllte Röhre und regelt die Wärmezufuhr so, daß die Kühlung durch die äußere Luft gerade ausreicht, um eine langsame Destillation zu unterhalten. Denn aus der Beschreibung der Vorgänge ergibt sich unmittelbar, daß die einzelne Destillation durch einen solchen Apparat langsamer gehen muß, als bei mittelbarer Verflüssigung der Dämpfe, da ja ein Teil der Dämpfe wieder in die Retorte zurückgelangt. Dagegen wird die praktisch vollständige Scheidung in sehr viel kürzerer Zeit erreicht, da eine solche Destillation mit teilweisem Rückfluß gleichwertig ist zahlreichen einfachen Destillationen.

Ausgezeichnete Punkte. Es ist noch zu erörtern, wie sich Lösungen verhalten, deren Siede-

punkt bei veränderter Zusammensetzung durch ein Maximum oder ein Minimum geht.

Betrachten wir in Fig. 6 zunächst den Teil der Linie *c* und *d*, der links vom ausgezeichneten Punkte liegt, so stimmt er völlig überein mit einer der beiden Linien ohne ausgezeichneten Punkt, *a* oder *b*. Dasselbe gilt für den anderen Teil, d. h. in jedem dieser Gebiete wird sich die Zusammensetzung des Dampfes und der rückständigen Flüssigkeit beim Destillieren so ändern, daß der Rückstand bezüglich seiner Zusammensetzung nach der Seite wandert, nach welcher die Siedepunkte steigen, und das Destillat nach der entgegengesetzten. Nur im ausgezeichneten Punkte selbst versagt die Regel, denn die Siedepunkte steigen, bzw. sinken nach beiden Seiten. Hieraus muß geschlossen werden, daß die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes in ausgezeichneten Punkten nicht verschieden sein kann. Denn da der vorhandene Siedepunkt von allen möglichen bereits den höchsten, bzw. niedrigsten Wert hat, so kann durch keinerlei Verschiebung der Zusammensetzung eine Lösung entstehen, deren Siedepunkt noch höher bzw. niedriger wäre, als der vorhandene.

Ausgezeichnete Lösungen. Wir kommen also zu dem wichtigen Ergebnis, daß man eine Lösung, deren Siedepunkt den höchsten oder niedrigsten Wert von allen vorkommenden hat, durch Destillation nicht in ihre Bestandteile trennen kann, weil ihr Dampf ebenso zusammengesetzt

ist, wie die Flüssigkeit. Derartige Lösungen verhalten sich also in dieser Beziehung wie reine Stoffe.

Sie sind indessen in einer Beziehung noch von reinen Stoffen wesentlich verschieden. Wenn man nämlich die Linie der Siedepunkte in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung bei irgendeinem anderen Drucke unter-

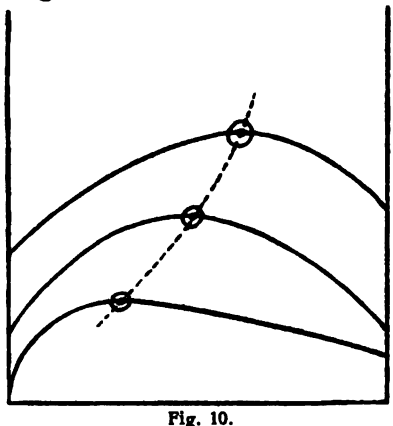


Fig. 10.

sucht, so ergibt sich im allgemeinen, daß der ausgezeichnete Punkt auf eine andere Zusammensetzung fällt. In Fig. 10 sind beispielsweise derartige Siedepunktslinien für verschiedene Drucke gezeichnet, und das Maximum verschiebt sich nach rechts oben.

Hat man also eine derartige Lösung hergestellt, welche unter Atmosphärendruck beim Destillieren das Verhalten eines reinen Stoffes zeigt, so wird sie bei zwei Atmosphären sich wie eine gewöhnliche Lösung verhalten, indem ihr Dampf von

dem flüssigen Rückstande verschieden ausfällt. Solche Stoffe, die nur bei einem ganz bestimmten Drucke und der entsprechenden Temperatur sich wie reine Stoffe verhalten, indem sie ihre Formart ändern, ohne dabei in zwei verschiedene Anteile gesondert zu werden, wollen wir auch zu den Lösungen rechnen. Da sie von den gewöhnlichen Lösungen durch den eben beschriebenen Umstand verschieden und ausgezeichnet sind, wollen wir sie a u s g e z e i c h n e t e L ö s u n g e n nennen.

Solche ausgezeichnete Lösungen sind früher für reine Stoffe gehalten worden. Seitdem man die Veränderlichkeit ihrer Zusammensetzung je nach dem Drucke kennt, rechnet man sie zu den Lösungen.

Hiernach kann man das Verhalten der Lösungen solcher Stoffe, deren Siedepunktslinie einen ausgezeichneten Punkt hat, vollständig voraussehen. Liegt die Zusammensetzung außerhalb des ausgezeichneten Punktes, so wird eine solche Lösung beim Destillieren einerseits einen Bestandteil im reinen Zustande ergeben, andererseits die ausgezeichnete Lösung. Welcher von beiden Bestandteilen im reinen Zustande erhalten wird, hängt von der Zusammensetzung der Lösung ab; es ist immer derjenige Bestandteil, der in bezug auf die Zusammensetzung der ausgezeichneten Lösung im Ueberschusse ist.

Um die ausgezeichnete Lösung in ihre Bestandteile zu scheiden, muß man sie bei ver-

ändertem Drucke destillieren. Sie läßt sich hierdurch in eine gewisse Menge eines Bestandteils und die dem neuen Druck entsprechende ausgezeichnete Lösung scheiden. Indem man diese letztere wieder bei dem früheren Drucke destilliert, wo sie sich wie eine gewöhnliche Lösung verhält, bewirkt man eine neue Scheidung, bei welcher eine gewisse Menge des anderen Bestandteils und die alte ausgezeichnete Lösung (in verminderter Menge) erhalten wird. Durch abwechselnde Wiederholung der Destillation bei den verschiedenen Drucken kann man die Scheidung beliebig weit führen. Um sie so schnell wie möglich zu erzielen, wählt man die Drucke so verschieden wie möglich, da der Unterschied der ausgezeichneten Lösungen im allgemeinen um so größer wird, je weiter die Drucke voneinander abliegen, wie dies bereits unmittelbar aus der Betrachtung der Fig. 10 ersichtlich ist.

Noch anschaulicher werden diese Verhältnisse, wenn man entsprechend den Darlegungen auf S. 208 die beiden Linien zeichnet, welche einerseits auf die Zusammensetzung der Flüssigkeiten, andererseits auf die des Dampfes bezogen sind. Da im ausgezeichneten Punkte beide Phasen gleich zusammengesetzt sind, so müssen dort die beiden Linien einen gemeinsamen Punkt haben: da die Linien andererseits stetig sind und die Siedelinie des Dampfes immer über der der Flüssigkeit liegen muß, so kann dieser gemeinsame Punkt nicht ein Durchschnitts-, sondern nur ein Berührungs-

punkt sein. Man wird also insgesamt Doppellinien erhalten, wie sie in Fig. 11 dargestellt sind. Auch in bezug auf diese Darstellung sind also die ausgezeichneten Lösungen den reinen Stoffen ähnlich, denn man braucht nur die Doppellinien auf der einen oder anderen Seite des ausgezeichneten Punktes zu betrachten, um Formen zu

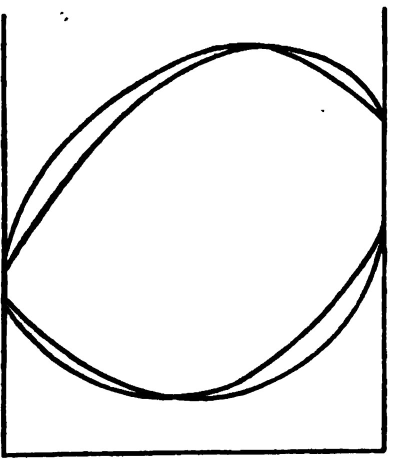


Fig. 11.

erhalten, die denen der reinen Stoffe völlig ähnlich sehen.

Es kann noch gefragt werden, warum derartige Erscheinungen nicht bereits bei der Trennung der Gase durch poröse Scheidewände erwähnt worden sind, oder ob solche ausgezeichnete Lösungen bei Gasen nicht auftreten. Die Antwort liegt im letzteren Sinne. Aus den Betrachtungen von S. 195 ergab sich, daß für das Auf-

treten von ausgezeichneten Werten in der Eigenschaftslinie einer Lösung notwendig war, daß die Eigenschaften der Lösungen von denen abweichen, die auf Grund der Mischungsregel aus den Eigenschaften der Bestandteile berechnet werden können. Da nun bei Gasen gerade die Mischungsregel für alle Eigenschaften gültig ist, so sind Abweichungen der entsprechenden Linie von der Geraden nicht vorhanden, und damit ist auch die Möglichkeit abgeschnitten, daß die Eigenschaftslinie ein Maximum oder Minimum, d. h. einen ausgezeichneten Punkt aufweist.

Gaslösungen aus flüssigen Stoffen. Hier kann auch die Frage (S. 151) beantwortet werden, ob sich aus flüssigen Bestandteilen auch gasförmige Lösungen bilden können. Dies ist möglich in dem Falle, daß die Siedepunktslinie ein Minimum hat. Dann gibt es Lösungen, deren Siedepunkt unter dem der beiden Bestandteile liegt. Mischt man nun diese bei einer Temperatur, die unter dem Siedepunkte der Bestandteile, aber oberhalb jenes Minimums liegt, so wird sich diese Lösung in Dampf verwandeln, und zwar vollständig, wenn man die Temperatur konstant erhält. In Fig. 12 sind alle zwischen *a* und *b* belegenen Lösungen gasförmig bei der durch die Linie *tt* angegebenen Temperatur, während bei derselben Temperatur die Bestandteile flüssig sind. Durch Verschiebung dieser Temperatur kann man das Gebiet solcher Lösungen erweitern und verengen; begrenzt ist es einerseits durch den Siede-

punkt des niedriger siedenden Bestandteils, andererseits durch die Siedetemperatur der ausgezeichneten Lösung.

Dämpfe aus teilweise löslichen Flüssigkeiten. Um die Gesetze des Gleichgewichts in dem Falle kennen zu lernen, daß zwei Flüssigkeiten sich nicht in allen Verhältnissen lösen,

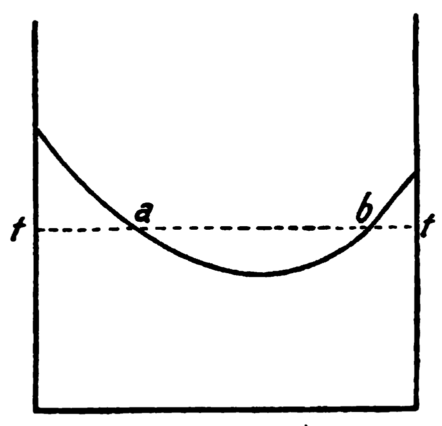


Fig. 12.

sondern zwei flüssige Phasen oder zwei gegenseitig gesättigte Lösungen miteinander bilden, betrachten wir zunächst den Grenzfall, daß die beiden reinen Flüssigkeiten sich überhaupt nicht gegenseitig lösen. Streng genommen gibt es wahrscheinlich keinen derartigen Fall; doch nähern sich einige tatsächliche Fälle hinreichend diesem idealen, daß man dessen Verhalten erkennen kann.

Wenn zwei Flüssigkeiten sich gegenseitig gar nicht lösen, so beeinflussen sie einander auch

nicht und ihr Dampfdruck erfährt keine Aenderung. Bringt man daher zwei solche Flüssigkeiten in einen leeren Raum, so wird eine jede von ihnen sich mit ihrem Dampfe ins Gleichgewicht setzen, als wenn die andere Flüssigkeit nicht anwesend wäre. Es behält mit anderen Worten jede Flüssigkeit ihren Dampfdruck unverändert bei und der gemeinsame Dampfdruck des Gemenges aus den beiden Flüssigkeiten ist gleich der Summe der einzelnen Dampfdrucke.

Da nun aber tatsächlich alle Flüssigkeiten als ineinander löslich angesehen werden müssen, so ist die Frage zu beantworten: welche Abweichung erfolgt von diesem Grenzfall durch das Eintreten der Löslichkeit? Die Antwort ist, daß der wirkliche Dampfdruck sich immer als kleiner erweist, als die Summe der Dampfdrucke der beiden einzelnen Flüssigkeiten. Durch die Bildung einer Lösung wird immer und ohne Ausnahme der Teildruck jeder beteiligten Flüssigkeit vermindert. Ist einer der Bestandteile der Lösung sehr wenig flüchtig, so daß sein Dampfdruck praktisch nicht meßbar ist, so macht sich allein die Verminderung des Dampfdruckes der anderen Flüssigkeit durch die Auflösung geltend, und der Dampfdruck der Lösung ist kleiner als der des reinen flüchtigen Bestandteils. Hat andererseits auch der zweite Bestandteil einen meßbaren Dampfdruck, so kann der Gesamtdruck der Lösung sowohl kleiner wie größer sein, als der Dampfdruck des flüchtigeren Bestandteils. Dies

hängt einerseits vom Einflusse ab, den der weniger flüchtige Bestandteil auf den Dampfdruck des flüchtigeren hat, andererseits von dem Unterschiede der Dampfdrucke beider Bestandteile. Je größer dieser ist, um so leichter kann der ersterwähnte Fall eintreten, daß die Dampfdruckverminderung durch die Lösung mehr austrägt, als der eigene Dampfdruck des gelösten Sfoffes und daß also auch der Gesamtdruck der Lösung kleiner wird, als der Dampfdruck des flüchtigeren Bestandteils.

Umgekehrt verhalten sich natürlich die Siedepunkte. Lösen sich die beiden Flüssigkeiten gar nicht, so wird der Siedepunkt unterhalb des Siedepunkts des niedriger siedenden Bestandteils liegen, weil das Sieden bereits eintritt, wenn die Summe der beiden Teildrucke gleich dem Drucke der Atmosphäre geworden ist. Findet Lösung statt, so kann der Siedepunkt des niedriger siedenden Anteils durch den Zusatz sowohl sinken wie steigen. Ersteres wird durch Flüssigkeiten bewirkt werden, deren Siedepunkt in der Nähe des ersten liegt, letzteres durch Flüssigkeiten mit hohem Siedepunkte.

Diese Betrachtungen finden nun unmittelbare Anwendung auf den Fall, daß zwei Flüssigkeiten einander nur teilweise lösen.

Zunächst wird über die Verhältnisse in den einphasigen Gebieten nichts Neues zu sagen sein. Der veränderlichen Zusammensetzung dieser un-

gesättigten Lösungen entsprechen veränderliche Siedepunkte und die entsprechende Doppellinie kann auf- und absteigend sein.

Kommen wir in das Gebiet der unvollständigen Lösung, wo sich zwei gegenseitig gesättigte flüssige Phasen bilden, deren Zusammensetzung nicht von den Mengenverhältnissen der Bestandteile abhängt, so werden wir schließen müssen, daß der Siedepunkt solcher Gemenge zweier Flüssigkeitspaare konstant sein muß. Denn bei jedem Mengenverhältnis zwischen diesen Grenzen entstehen die beiden flüssigen Phasen immer in der gleichen Zusammensetzung, nur in verschiedenem Verhältnis. Da die Mengen keinen Einfluß auf den Dampfdruck oder Siedepunkt haben, so handelt es sich überall um das Sieden derselben Phasen, d. h. der Siedepunkt und der Dampfdruck sind in dem Gebiete der gesättigten Lösungen unabhängig von den Mengenverhältnissen der Bestandteile.

Man kommt zu dem gleichen Ergebnis durch Anwendung des Phasengesetzes. Wir haben in dem fraglichen Gebiete zwei Flüssigkeiten neben Dampf, also drei Phasen. Da die Summe der Phasen und Freiheiten hier vier beträgt, so liegt eine einzige Freiheit vor, d. h. wenn wir über die Temperatur verfügt haben, so ist der ganze Zustand bestimmt und kann durch Änderung der Mengenverhältnisse nicht geändert werden oder der Druck ist unabhängig von den Mengenver-

hältnissen. Ebenso ist die Temperatur von diesen unabhängig, wenn wir über den Druck verfügen. Wenn wir also wie früher die Siedepunktslinie in bezug auf alle möglichen Verhältnisse der Bestandteile zeichnen, so verläuft diese über dem mittleren Gebiete, in welchem zwei flüssige Phasen nebeneinander bestehen, als eine horizontale Gerade, denn hier liegt für jedes beliebige Verhältnis der beiden Bestandteile derselbe Siedepunkt.

Nennen wir die beiden gesättigten flüssigen Lösungen, die im mittleren Gebiete in allen Verhältnissen als zwei Phasen nebeneinander bestehen, die Grenzlösungen, so kann man weiter schließen, daß auch die Dampfdrucke und Siedepunkte der Grenzlösungen für sich einander gleich sein müssen, wenn auch die andere Phase nicht zugegen ist. Denn Gleichheit besteht, wenn je eine der flüssigen Phasen neben einer beliebig kleinen Menge der anderen vorhanden ist. Man kann sich also dem Zustande, wo nur eine der Flüssigkeiten vorhanden ist, beiderseits beliebig nähern, ohne daß eine Änderung des Dampfdruckes eintritt; folglich muß nach dem Stetigkeitsgesetz auch im Augenblicke des Verschwindens der einen oder der anderen Flüssigkeit der gleiche Dampfdruck bestehen.

Denselben Schluß kann man auf eine andere Weise ziehen, indem man sich auf den allgemeinen Satz stützt: Was auf eine Weise im

Gleichgewicht ist, ist auf alle Weise im Gleichgewicht.

Schon an früherer Stelle ist auf Grund dieses Satzes die Notwendigkeit erwiesen worden, daß der Dampfdruck des Eises und Wassers bei deren Gleichgewicht gleich sein muß, weil sonst die eine Phase auf Kosten der anderen wachsen müßte, was der Voraussetzung des Gleichgewichts widerspricht. Ebenso muß man hier schließen, daß, wenn beide Flüssigkeiten bei unmittelbarer Berührung sich nicht gegenseittg verändern, sie dies auch nicht tun können, wenn ihnen eine mittelbare Gelegenheit hierzu gegeben wird. Denken wir uns nun beide Grenzlösungen in zwei Gefäßen nebeneinander in einen leeren Raum gebracht, der sich mit ihren Dämpfen erfüllt, soweit er nicht von den Flüssigkeiten eingenommen wird. Wenn dann der Dampfdruck der einen Grenzlösung größer wäre, als der der anderen, so müßte eine Destillation von dieser zur andern stattfinden, d. h. das Gebilde wäre nicht im Gleichgewicht.

Auf die gleiche Weise kann man nicht nur den Schluß ziehen, daß der gesamte Dampfdruck beiderseits gleich groß ist, sondern auch daß die Teildrucke der beiden Bestandteile gleich sein müssen. Denn wären sie verschieden, so wäre wieder eine Destillation die Folge, nur daß sie in diesem Falle gegenseitig sein müßte. In der einen Flüssigkeit wäre der Dampfdruck von *A* und in der anderen der von *B* größer, da

die Summe beider gleich sein soll. Es würde also die eine Flüssigkeit *A* nach der anderen überdestillieren lassen, während die andere *B* nach der ersten destillieren ließe. Beide Flüssigkeiten würden sich also gegenseitig verändern, was wiederum der Voraussetzung des Gleichgewichts widerspricht.

Die möglichen Fälle. Die beiden Dampfdruck- und Siedepunktslinien, welche den Ge-

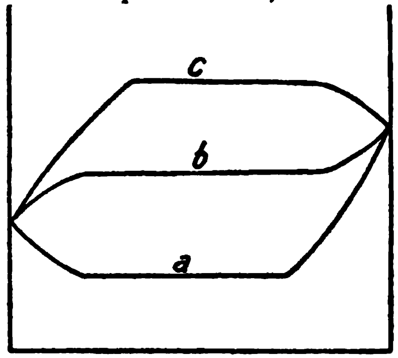


Fig. 13.

bieten zwischen der Grenzlösung und dem reinen Bestandteil angehören, werden also von dem beiderseits gleichen Wert der Grenzlösungen nach den Werten der reinen Bestandteile regelmäßig verlaufen. Von vornherein sind hier drei Fälle denkbar, die durch die Linien *a*, *b* und *c* der Fig. 13, dargestellt werden. Es läßt sich zeigen, daß nur die Formen *a* und *b* vorkommen können, während *c* auf Widersprüche führt.

Wir betrachten zunächst die Form *a* in Fig. 13, welche Siedelinien darstellt. Aus den früheren

Betrachtungen wissen wir, daß der Dampf eine Zusammensetzung hat, welche im Sinne der absteigenden Siedelinie von der der Flüssigkeit verschieden ist. Somit wird die Zusammensetzung des Dampfes aus der linken Grenzlösung nach rechts von diesem Punkte liegen, und ebenso die des Dampfes aus der rechten Grenzlösung links von deren Zusammensetzung. Da beide Dämpfe, wie eben gezeigt worden ist, gleiche Zusammensetzung haben, so muß die Zusammensetzung des Dampfes durch irgendeinen Punkt zwischen den beiden Grenzlösungen dargestellt werden.

Destilliert man eine von den Grenzlösungen, so wird also das Destillat in zwei Anteile zerfallen, die aus den beiden Grenzlösungen bestehen. Das gleiche geschieht natürlich, wenn man ein beliebiges Gemenge der beiden Grenzlösungen destilliert, da der Dampf alsdann die gleiche Zusammensetzung hat, wie im vorigen Falle.

Wendet man die gleiche Betrachtung auf den Fall *b* an, so ergibt sich für die rechte Grenzlösung, daß ihr Dampf eine Zusammensetzung haben muß, die durch einen links von ihr liegenden Punkt dargestellt ist. Für die linke Grenzlösung ergibt sich aber im Gegensatze zum vorigen Falle, daß die Zusammensetzung des Dampfes auch links von dieser Grenzlösung belegen sein muß, denn auch dort fallen die Siedepunkte nach links, und die Zusammensetzung des Dampfes ist von der der Flüssigkeit immer nach der Seite der fallenden Dampfdrucke verschie-

den. Daraus wird also zu schließen sein, daß in diesem Falle der Dampf sehr einseitig zusammengesetzt ist, nämlich daß sein Verhältnis an den beiden Bestandteilen durch einen weit links liegenden Punkt dargestellt wird. Diese Zusammensetzung liegt also außerhalb der beiden Grenzlösungen, in einem der Gebiete, wo die beiden Flüssigkeiten eine einheitliche Lösung geben, und zwar in dem an der Seite der flüchtigeren Flüssigkeit. Destilliert man daher eine oder die andere Grenzlösung, so erhält man nicht wie im vorigen Falle ein Destillat, das sich in zwei Schichten trennt, sondern ein gleichteiliges mit ganz vorwiegendem flüchtigeren Bestandteil.

Im Falle *c*, Fig. 13, erfordern schließlich dieselben Betrachtungen für die linke Grenzlösung ein Destillat, dessen Zusammensetzung weiter nach links liegt, als die der Grenzlösung, während die rechte ein Destillat verlangt, dessen Zusammensetzung rechts von der ihrigen belegen ist. Diese beiden Forderungen lassen sich nicht vereinigen und daher ist ein solches Gebilde nicht möglich. Tatsächlich sind bisher auch nur die beiden Fälle *a* und *b* beobachtet worden.

Die Doppellinien. Diese Betrachtungen werden ergänzt und bestätigt, wenn man an Stelle der einfachen auf die Zusammensetzung der flüssigen Phase bezogenen Siedelinien die doppelten (S. 208) zeichnet, welche dazu noch auf die Zusammensetzung der Dampfphase bezogen sind. Da allgemein gezeigt worden ist, daß die auf den

Dampf bezogene Linie immer oberhalb der Flüssigkeitslinie liegen muß, so haben wir zunächst in Fig. 14 den Fall *a*, wo die Dampflinie zugefügt ist. Sie liegt wie erforderlich oberhalb der Flüssigkeitslinie. Sie muß zunächst überall gekrümmt verlaufen, denn da Dämpfe immer in allen Verhältnissen löslich sind, so können horizontale Teile, wie sie bei Flüssigkeiten durch das Auf-

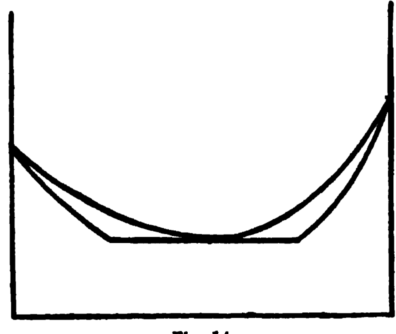


Fig. 14.

treten zweier Flüssigkeitsphasen bewirkt werden, hier nicht erscheinen. Ferner muß sie den horizontalen Teil der Flüssigkeitslinie zwischen beiden Grenzlösungen berühren. Denn beide Grenzlösungen senden Dampf von derselben Zusammensetzung aus, welcher zu einem bestimmten Gemenge der beiden flüssigen Phasen verdichtbar ist. Dieses Gemenge sendet beim Sieden umgekehrt einen Dampf aus, welcher die gleiche Zusammensetzung besitzt und es läßt sich daher vollständig ohne Aenderung des Siedepunktes in Dampf verwandeln. Das Gemenge verhält sich

somit in dieser Beziehung wie ein reiner Stoff und hat einen bestimmten Siedepunkt und kein Siedegebiet, wie die Lösungen. An dieser Stelle muß daher die Linie der Dämpfe mit der Horizontalen der Flüssigkeiten einen Punkt gemeinsam haben, d. h. die letztere berühren.

Nachdem wir in den früher (S. 214 und 218) betrachteten Fällen eine ausgezeichnete Lösung gefunden haben, finden wir in dem vorliegenden Falle sogar ein ausgezeichnetes Gemenge zweier flüssiger Phasen, daß sich bei der Verdampfung wie ein reiner Stoff verhält.

Da die Beschaffenheit dieses Destillats als Gemenge unmittelbar ersichtlich ist, macht es keine Schwierigkeit, ein solches ausgezeichnetes Gemenge trotz seines konstanten Siedepunktes von einem reinem Stoffe zu unterscheiden. Doch werden wir später bei festen Körpern einen analogen Fall antreffen, wo eine solche Unterscheidung nicht ganz so leicht zu machen ist, und dort werden uns die hier angestellten Betrachtungen hilfreich sein.

Auch für diesen Fall des ausgezeichneten Gemenges gilt, daß dessen Zusammensetzung im allgemeinen von der Temperatur abhängig ist (S. 215). Dies gibt ein weiteres Mittel, den Fall von dem eines reinen Stoffes zu unterscheiden.

In dem Falle *b*, Fig. 15, tritt kein ausgezeichnetes Gemenge auf, da die Zusammensetzung des Dampfes außerhalb des von den beiden Grenzlösungen eingeschlossenen Gebietes liegt und das

Destillat kein Gemenge, sondern eine ungesättigte Lösung ist. Doch hat die Lösung eine konstante Zusammensetzung, solange beide flüssige Phasen nebeneinander anwesend sind. Wegen der seitlichen Lage dieser Zusammensetzung gibt es überhaupt kein Gemenge, welches sich ohne Aenderung des Siedepunktes bis zu Ende destillieren läßt (dies wäre eben ein ausgezeichnetes Gemenge), sondern da durch den Dampf ganz

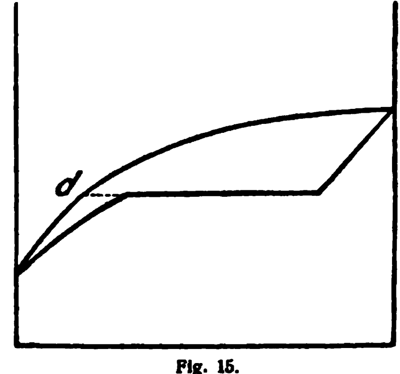


Fig. 15.

vorwiegend der niedriger siedende Bestandteil entfernt wird, so bleibt nach einigem Destillieren die an dem höher siedenden Bestandteil reichere Grenzlösung allein nach, deren Zusammensetzung sich dann bei weiterem Destillieren unter Erhöhung des Siedepunktes mehr und mehr nach dem weniger flüchtigen Bestandteil verschiebt.

Zeichnet man zu *b* die darüber liegende, auf den Dampf bezogene Linie, Fig. 15, so findet man die Zusammensetzung des Destillats, indem man

den horinzontalen Teil der Flüssigkeitslinie bis zum Durchschnitt *d* mit der Dampflinie verlängert. Man sieht auch aus den Verhältnissen der Zeichnung, daß notwendig diese Zusammensetzung stets stark seitlich liegen muß.

C. Lösungen mit fester Phase.

Gleichgewicht mit festen Stoffen. Da es auf die Eigenschaften einer Lösung keinen Einfluß hat, in welcher Formart sich ihre Bestandteile vor der Auflösung befunden haben, so sind besondere Verhältnisse nicht bei den Lösungen allein, sondern nur bei den Gemengen zu erwarten, in denen feste Phasen anwesend sind. Hierüber läßt sich allgemein folgendes sagen.

Die Gleichgewichte mit festen Phasen sind einfacher als die mit flüssigen, weil feste Stoffe in der Regel keine festen Lösungen bilden; sie sind und bleiben vielmehr meist reine Stoffe. Infolgedessen hat bei derartigen Gleichgewichten nur eine Phase die veränderliche Beschaffenheit einer Lösung, während die andere Phase von konstanter Zusammensetzung und demgemäß auch konstanten Eigenschaften ist. Dies gilt zunächst für die flüssige Phase; auch in der gasförmigen machen sich vereinfachende Bedingungen geltend, da die meisten festen Stoffe auch keinen meßbaren Dampfdruck haben. Die Dampfphase aus derartigen Lösungen besteht daher meist aus einem einzigen Bestandteil und unterliegt daher einfacheren Gesetzen, als wenn auch sie als Lösung berücksichtigt werden

müßte. Wir werden mit anderen Worten besonders einfache Sättigungserscheinungen zu erwarten haben.

Setzt man zu einer Flüssigkeit einen festen Stoff, so wird dieser im allgemeinen aufgelöst, d. h. es entsteht eine flüssige Lösung. Deren Eigenschaften sind denen des flüssigen Stoffes oder Lösungsmittels um so ähnlicher, je geringer die Menge des Zusatzes gewesen war und es lassen sich, wie allgemein bei Lösungen, innerhalb gewisser Grenzen alle möglichen Abstufungen der Eigenschaften, abhängig von der Zusammensetzung, herstellen. In dieser Beziehung unterscheiden sich diese Lösungen durchaus nicht von allen anderen.

Vermehrt man die Menge des festen Stoffes über eine gewisse Grenze hinaus, so wird er nicht mehr aufgelöst, d. h. er bleibt als solcher neben der Lösung bestehen. Man nennt dem allgemeinen Sprachgebrauch gemäß eine solche Lösung, neben der eine andere Phase besteht, gesättigt, und zwar in bezug auf den fraglichen festen Stoff. Nunmehr hat die Lösung eine ganz bestimmte Zusammensetzung und Beschaffenheit angenommen und eine weitere Vermehrung der festen Phase ändert nichts hieran, entsprechend dem allgemeinen Begriffe des Gleichgewichts mehrerer Phasen, das von den relativen und absoluten Mengen dieser unabhängig ist.

Bei welchem Mengenverhältnis zwischen Flüssigkeit und festem Stoff dies Sättigungsgleich-

gewicht eintritt, hängt in erster Linie von der Natur der beiden Stoffe ab. Es gibt zahlreiche Fälle, wo die Löslichkeit so gering ist, d. h. wo so kleine Mengen des festen Stoffes in der Lösung genügen, um das Gleichgewicht herzustellen, daß man zweifelhaft sein kann, ob überhaupt eine Lösung eingetreten ist. Indessen haben gerade in neuester Zeit die gesteigerten Hilfsmittel zur Erkennung kleiner Mengen gelöster Stoffe (z. B. durch die elektrische Leitfähigkeit) ergeben, daß viele bis dahin als unlöslich gesehene Stoffe tatsächlich eine ganz bestimmte, wenn auch geringe Löslichkeit erkennen lassen, so daß man Grund zu der Annahme hat, daß eine geringe, aber endliche Löslichkeit in allen Fällen vorhanden ist, auch wo man sie noch nicht experimentell hat nachweisen können.

Im Sättigungszustande enthält also die flüssige Lösung ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen der ursprünglichen Flüssigkeit (die man in diesem Falle unzweideutig als das Lösungsmittel bezeichnen kann, wiewohl an dem Zustandekommen der Lösungen beide Bestandteile gleichwertigen Anteil haben) und dem aufgelösten festen Stoffe. Gewöhnlich wird dies Verhältnis, das Sättigungsverhältnis, durch eine Prozentzahl ausgedrückt, welche angibt, wieviel Gewichtsteile des festen Stoffes in 100 Gewichtsteilen der Lösung enthalten sind. Oft wird auch die Sättigung durch die Gewichtsmenge des festen Stoffes angegeben, welche von 100 Teilen des Lösungs-

mittels aufgenommen wird. Da die erstere Rechnungsweise die zweckmäßigere ist, wenden wir sie allein an.

Einfluss von Druck und Temperatur. Das Sättigungsverhältnis enthält noch zwei Freiheiten. Denn da die Summe der Phasen und Freiheiten bei zwei Bestandteilen vier beträgt, so sind bei den vorhandenen zwei Phasen noch zwei Freiheiten übrig. Somit wird man eine Verschiebung des Sättigungsverhältnisses mit der Temperatur und dem Drucke zu erwarten haben.

Was den Einfluß des Druckes anlangt, so ist zunächst zu bemerken, daß die Volumänderung bei der Bildung einer Lösung aus Flüssigkeit und festem Stoffe sehr gering zu sein pflegt. Meist tritt eine Verminderung, in einigen Fällen aber auch eine Vermehrung des Volums ein. Dementsprechend wird eine Vermehrung des Druckes bei konstanter Temperatur im ersten Falle eine Zunahme, im anderen eine Abnahme der Löslichkeit bewirken. Doch ist dieser Einfluß so klein, daß er nur schwer nachzuweisen ist und daß das praktische Interesse an ihm mit dem Nachweis erschöpft ist, daß er wirklich in der von der Theorie vorhergesehenen Weise besteht.

Für den Einfluß der Temperatur bei konstantem Druck haben wir die gleiche Ueberlegung anzustellen. Tatsächlich findet die Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten je nach deren Natur ebensowohl unter Aufnahme wie unter Ausgabe von Wärme, d. h. unter Vermehrung oder

Verminderung der Entropie statt und demgemäß ändert sich auch der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht. Solche Stoffe, welche bei der Auflösung Wärme verbrauchen (was sich durch eine Erniedrigung der Temperatur während der Auflösung kennzeichnet), vermehren ihre Löslichkeit mit steigender Temperatur, die anderen vermindern sie. Beide Sätze sind an zahlreichen Einzelfällen nachgewiesen und bestätigt worden.

Hierbei muß noch auf einen besonderen Umstand hingewiesen werden, welcher die Verhältnisse etwas verwickelter macht, als sie in der eben gegebenen Darstellung erscheinen. Die Wärmemenge, welche bei der Auflösung bestätigt wird, ist nämlich nicht unabhängig von der Konzentration selbst. Löst man z. B. in einer gegebenen Menge Wasser nacheinander gleiche Mengen Salpeter auf, so wird bei der Auflösung der ersten Portion des Salzes in dem reinen Wasser eine größere Wärmemenge aufgenommen, als bei der zweiten, und die dritte Portion verbraucht noch weniger. Nun bezieht sich der Satz, auf welchen die eben benutzte Regel sich stützt, auf Gleichgewichte und deren Verschiebung; es kommt also für die Beurteilung des Sinnes, in welchem sich das Gleichgewicht durch die Temperatur verschieben wird, auf die Beantwortung der Frage an, welche Wärmemenge bei dem Vorgange der Verschiebung aufgenommen oder abgegeben wird. Man hat also von den verschiedenen, mit

der Konzentration veränderlichen Werten der Lösungswärme den zu wählen, welcher der vorhandenen Sättigungskonzentration entspricht. Man hat mit anderen Worten zu bestimmen, welche Wärmewirkung stattfindet, wenn die gesättigte Lösung Salz aufnimmt, bzw. solches verliert. Obwohl diese Aufgabe auf den ersten Blick unlösbar aussieht, so gibt es doch verschiedene Wege, sie mit genügender Annäherung zu lösen, und erst durch Berücksichtigung dieser Verhältnisse hat man eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nachweisen können.

Um einen Ueberblick über den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit zu erlangen, bedienen wir uns der gleichen Veranschaulichung, wie sie S. 200 für Lösungen aus Flüssigkeiten benutzt worden ist. Nur wird die Zeichnung insofern einfacher, als für jede Temperatur nur e i n e Konzentration einzutragen ist, und nicht deren zwei, wie in jenem Falle. Denn die feste Phase nimmt, wie bereits betont, keine meßbaren Mengen der Flüssigkeit auf, zeigt also auch keine wechselnden Konzentrationen, und es braucht also nur die Konzentration der flüssigen Lösung eingetragen zu werden.

In den meisten Fällen verlaufen derartige Löslichkeitsbilder ziemlich geradlinig. Fig. 16 stellt beispielsweise die Löslichkeitslinie des Salpeters in Wasser dar. Auch verlaufen die Linien immer

stetig, solange die Beschaffenheit der festen Phase keine Aenderungen erleidet.

Flüssige Lösungen aus festen Stoffen. Eine Lösung von Salz in Wasser gefriert bei niedrigerer Temperatur, als reines Wasser. Wenn man daher Eis bei 0° mit Salz zusammenbringt, so ver-

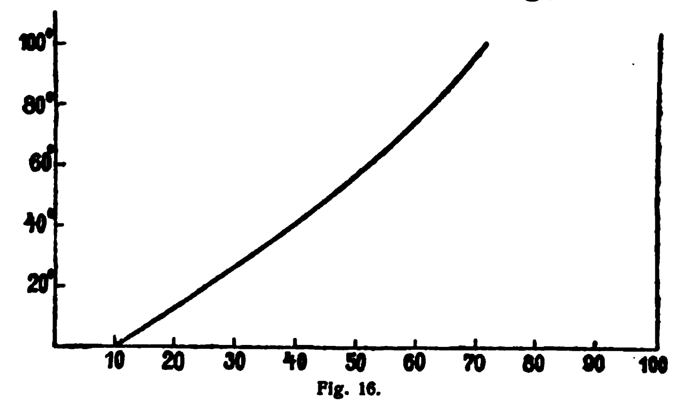


Fig. 16.

flüssigen sich diese beiden festen Stoffe gegenseitig und es entsteht eine flüssige Lösung aus ihnen, eine Lösung von Salz und Wasser.

Dies Verhalten ist allgemein; mit ganz wenigen Ausnahmen (welche in der Bildung fester Lösungen ihre Ursache haben) wird der Schmelzpunkt eines festen Stoffes herabgesetzt, wenn er nicht in Berührung mit seiner reinen Schmelze, sondern mit irgendeiner flüssigen Lösung ist, von der er einen Bestandteil bildet oder bilden kann. Diese Erniedrigung des Schmelzpunktes, der hier nicht das Gleichgewicht mit der reinen Flüssigkeit darstellt, sondern das mit einer Lösung, ist um so

größer, je mehr diese Lösung von dem fremden Stoffe enthält, und sie würde unbegrenzt weiter gehen, wenn sie nicht durch das entsprechende Verhalten des anderen festen Stoffes gegen seine Lösungen begrenzt würde.

Sei *a* in Fig. 17 die Schmelztemperatur des reinen Stoffes *A*, wobei wir wie gewöhnlich die Temperatur nach oben und die Zusammensetzung

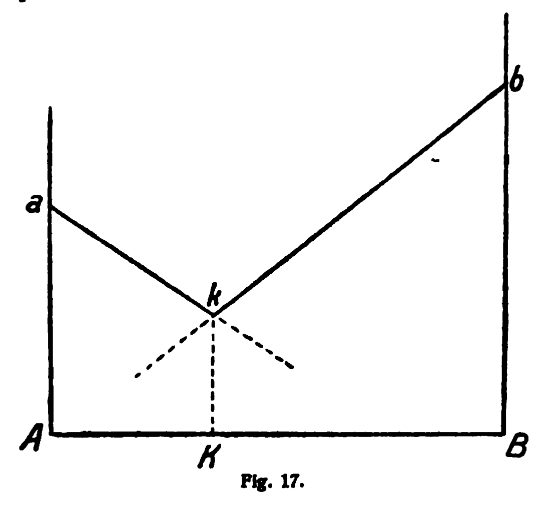


Fig. 17.

wagerecht eintragen. Dann wird für Lösungen aus *A* und *B*, die wir ihrer Zusammensetzung gemäß zwischen *A* und *B* abtragen, der Schmelzpunkt um so niedriger liegen, je weiter ihre Zusammensetzung von dem Punkte *A* entfernt ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese Erniedrigung des Schmelzpunktes der Konzentration der Lösung in bezug auf *B* ungefähr proportional ist; dies

bewirkt, daß die Linie *ak* annähernd gerade verläuft.

Ganz dieselben Betrachtungen sind anzustellen für den zweiten Stoff *B*, dessen Schmelzpunkt an irgendeinem Punkte *b* der Linie *Bb* liegen wird, je nach Umständen höher oder tiefer als *a*. Für die Schmelzpunkte von *B* in Berührung mit Lösungen, welche den Stoff *A* neben *B* enthalten, wird man gleichfalls eine nach unten verlaufende Linie *bk* finden. Verfolgt man beide Linien weiter und weiter, so müssen sie sich endlich schneiden; dieser Punkt sei *k*. Wir wollen untersuchen, welche Bedeutung der Punkt *k* hat.

Die Linie *ak* stellt die Gleichgewichte von festem *A* mit flüssigen Lösungen dar, welche aus *A* und *B* bestehen. Die Linie *bk* stellt Gleichgewichte von festem *B* mit flüssigen Lösungen dar, welche aus *B* und *A* bestehen, d. h. mit gleichartigen Lösungen, nur daß in ihnen *B* überwiegt, während in den ersteren *A* überwiegend war.

Der Punkt *k* gehört beiden Linien an; er kennzeichnet also eine Temperatur und eine Zusammensetzung, bei welcher sowohl festes *A* wie festes *B* mit einer Lösung von ganz bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewichte sind. In diesem Punkte sind drei Phasen, zwei feste und eine flüssige, nebeneinander anwesend; es ist also noch eine Freiheit vorhanden, und man kann noch den Druck oder die Temperatur willkürlich bestimmen. Da aber bei der Bildung der flüssigen Lösung aus festem *A* und *B* im allgemeinen nur

eine sehr geringe Volumänderung stattfindet, so ist auch die Aenderung dieses Gleichgewichtspunktes mit dem Druck nur sehr gering, so gering, daß es Mühe gekostet hat, sie überhaupt nachzuweisen. Wir können also diese Veränderlichkeit als unbedeutend zunächst unbeachtet lassen und kommen zu dem Ergebnis, daß es eine bestimmte, nur von der Natur der beiden festen Stoffe *A* und *B* abhängige Temperatur und Zusammensetzung gibt, bei welcher eine Lösung aus beiden Stoffen mit diesen im festen Zustande im Gleichgewicht sein kann. Gleichzeitig erkennt man, daß diese Temperatur die niedrigste ist, bei welcher einer der beiden Stoffe mit der Lösung aus beiden im beständigen Gleichgewichte sein kann. Allerdings sind Gleichgewichte unterhalb dieser Temperatur nicht ganz ausgeschlossen, denn wenn man z. B. die Anwesenheit von festem *B* vermeidet, so kann man die Linie *ak* noch über *k* hinaus beobachten, wie durch die gestrichelte Verlängerung angedeutet ist, und eine gleiche Ueberlegung gilt für die Verlängerung von *bk*. Aber diese Zustände sind nicht beständig; sie sind zunächst metastabil und werden labil, wenn man die Linie weiter verfolgt. Beschränken wir uns auf Zustände von vollkommener Beständigkeit, so ist *k* in der Tat die niedrigste Gleichgewichtstemperatur der festen und flüssigen Formen von *A* und *B*.

Der eutektische Punkt. Läßt man daher eine Lösung von der Zusammensetzung *K* erstarren,

wobei man durch Einbringen einer Spur beider festen Stoffe Sorge trägt, daß sowohl festes *A* wie *B* gebildet wird, so kann die Temperatur nicht tiefer sinken, als bis *k*, soviel von der Lösung man auch erstarren lassen mag, weil *k* die tiefste Temperatur ist, bei welcher beide Stoffe im festen Zustande neben einer Lösung bestehen können. Die Temperatur kann ebensowenig steigen, denn eine Lösung kann durch Aussonderung eines festen Anteils ihre Temperatur immer nur erniedrigen, weil eine unter solchen Umständen eintretende freiwillige Erhöhung ein Gleichgewicht unmöglich machen würde. Somit bleibt nur übrig, daß die Temperatur konstant bleibt. Dies aber bedingt, daß die Lösung trotz der Abscheidung der festen Stoffe gleichfalls konstant in bezug auf ihre Zusammensetzung bleibt. Damit dies möglich wird, müssen sich unter diesen Umständen die beiden festen Stoffe als ein Gemenge ausscheiden, welches die gleiche Zusammensetzung hat, wie die Lösung, mit der sie im Gleichgewicht stehen. Dies feste Gemenge verhält sich somit gegenüber seiner Schmelze wie ein reiner Stoff, denn ebenso wie es aus seiner Lösung bei konstanter Temperatur gebildet wird, ebenso behält es die gleiche konstante Temperatur *k* bei, wenn es zum Schmelzen gebracht wird.

Man nennt die Lösung von solcher Zusammensetzung *K*, daß sie unter Abscheidung eines konstanten festen Gemenges von *A* und *B* bei konstanter Temperatur erstarrt, eine eutektische

Lösung und das feste Gemenge ein eutektisches Gemenge; die Temperatur *k* heißt die eutektische Temperatur und der durch die Zusammensetzung und Temperatur gekennzeichnete Punkt *k* der eutektische Punkt. Eine eutektische Lösung verhält sich dem eutektischen Gemenge gegenüber ebenso, wie ein reiner Stoff, indem sie nicht mehr die für Lösungen charakteristische Veränderlichkeit der Erstarrungstemperatur zeigt.

Bringt man nämlich eine beliebige Lösung, welche nicht die Zusammensetzung der eutektischen hat, sondern z. B. vorwiegend den Stoff *A* enthält, zum Erstarren, so wird sich der Stoff *A* in fester Gestalt ausscheiden. Hierdurch wird die nachbleibende flüssige Lösung reicher an *B* und ihr Erstarrungspunkt muß niedriger werden. Das gleiche geschieht bei weiterer Wärmeentziehung; der Erstarrungspunkt wird immer niedriger, und vermeidet man Ueberkaltungen, so sinkt er so lange, bis der eutektische Punkt erreicht ist. Von dort ab bleibt er konstant, indem sich nicht mehr festes *A* allein, sondern das eutektische Gemenge von *A* und *B* ausscheidet. Dasselbe gilt für Lösungen mit vorwiegendem *B*, nur daß dort sich zunächst reines *B* und dann das eutektische Gemenge ausscheidet.

Dieses Verhalten erinnert ganz an das Verhalten der ausgezeichneten Lösungen mit einem Maximum oder Minimum des Siedepunktes (S. 214). Auch dort gab es eine bestimmte Lösung, deren

Dampf die gleiche Zusammensetzung hat, wie die Flüssigkeit, und die sich deshalb wie ein reiner Stoff verhält. Nur insofern ist ein Unterschied vorhanden, als es sich dort um das Gleichgewicht zweier Lösungen, einer flüssigen und einer gasigen, von gleicher Zusammensetzung handelte, während hier einerseits eine flüssige Lösung, andererseits aber ein festes Gemenge vorliegt. Deshalb ist es hier auch leichter, den Unterschied eines eutektischen Gemenges gegen einen reinen Stoff festzustellen.

Wenn nämlich die feste Phase ein Gemenge ist, so müssen die für Gemenge geltenden Gesetze bezüglich des Zusammenhanges zwischen den Eigenschaften der Bestandteile und denen des Gemenges sich geltend machen (S. 81). In der Tat haben auch die darauf gerichteten Versuche erwiesen, daß die eutektischen Gemenge in bezug auf alle ihre Eigenschaften sich als wahre Gemenge erweisen, d. h. daß ihre Eigenschaften sich aus denen ihrer Bestandteile gemäß der Mischungsregel vorausberechnen lassen.

Beziehung zu der gewöhnlichen Löslichkeitslinie. Fragt man, in welchem Verhältnis die S. 238 gezeichnete Linie, welche die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Stoffes von der Temperatur darstellt, zu den eben dargelegten Beziehungen steht, so erkennt man leicht, daß es sich um ein Stück einer der beiden Linien handelt, die von deu Schmelzpunkten zum eutektischen Punkte führen. Nur ist bei den am meisten

untersuchten Lösungen von Salzen in Wasser der eine Schmelzpunkt (der des Salzes) gewöhnlich so hoch, daß der Dampfdruck der Lösung aus viel flüssigem Salz und wenig Wasser gleichfalls sehr hoch liegt. Solche Lösungen sind daher sehr schwierig herzustellen und zu beobachten, und man weiß sehr wenig von ihnen.

Andererseits ist oft die Löslichkeit des Salzes bei Temperaturen unter 0° gering und außerdem besteht nur selten ein praktisches Interesse an der Kenntnis des Gleichgewichts der Lösung mit Eis. Dergestalt bleibt das Gebiet, in welchem festes Wasser (Eis) mit der flüssigen Lösung im Gleichgewicht ist, gleichfalls meist ziemlich unbekannt.

Ergänzen wir beispielsweise Fig. 16 derart, daß sämtliche Gleichgewichte zwischen Salpeter und Wasser zur Anschauung kommen, so haben wir in Fig. 18*) von *a* bis *k* die Zusammensetzungen solcher Salpeterlösungen, welche bei den entsprechenden Temperaturen mit Eis im Gleichgewichte sind, oder mit anderen Worten die Gefrierpunkte der Salpeterlösungen. Der eutektische Punkt liegt bei einem Gehalt von 10.9 Teilen Salz in 100 Teilen Lösung, und bei der Temperatur —2.9°. Von dort ab erstrecken sich die Gleichgewichte zwischen flüssiger Lösung und festem Salz bis zu dessen Schmelzpunkt, der bei 331° liegt, von *k* bis *b*. In diesem Zweige be-

*) Die Figur ist, um sie übersichtlich zu erhalten, nach der Temperaturaxe zusammengeschoben.

findet sich die Löslichkeitslinie *ku* von Fig. 16; sie ist, um sie kenntlich zu machen, stark ausgezogen. Das Gebiet zwischen *u* und *b* ist aus den eben angegebenen Gründen unbekannt.*)

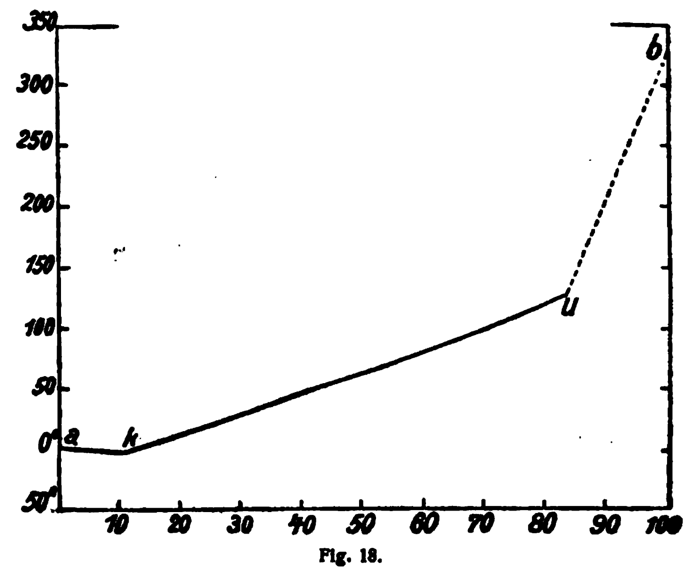


Fig. 18.

Die Löslichkeit beim Schmelzpunkte. Wenn ein fester Stoff, der mit seiner gesättigten Lösung im Gleichgewicht gehalten wird, unter dieser bei passender Temperaturerhöhung zum Schmelzen kommt, so ist seine Löslichkeit bei dieser

*) Der Endpunkt *b* liegt nicht in der geradlinigen Verlängerung der bekannten Lösungslinie. Dies liegt, wenigstens teilweise, daran, dass der Salpeter bei 129.5° eine allotrope Umwandlung erleidet, so dass die neue Form, wie gleich dargelegt werden wird, eine neue Lösungslinie aufweist.

Temperatur im festen wie im flüssigen Zustande die gleiche. Dies ergibt sich wiederum als notwendige Folge des Satzes, daß auf alle Weise im Gleichgewicht sein muß, was auf eine Weise im Gleichgewicht ist. Kann die feste Form neben der flüssigen bestehen (was die Definition des Schmelzpunktes ist) so müssen auch beide neben der gesättigten Lösung bestehen können. Dies aber ist nur möglich, wenn die Löslichkeit beider Formen bei dieser Temperatur gleich ist. Denn wäre sie verschieden, so könnte man ganz ähnliche Betrachtungen anstellen, wie sie bezüglich des Dampfdruckes angestellt worden sind (S. 133), und mit ihrer Hilfe die Unmöglichkeit des Nebeneinanderbestehens beider Formen beweisen.

Da ferner beim Schmelzen immer Wärme aufgenommen wird, so muß die Lösungswärme der flüssigen Form von der festen um ebensoviel verschieden sein, als die Schmelzwärme beträgt. Denn nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie besteht der gleiche Energieunterschied zwischen zwei Zuständen, auf welchem Wege man das Gebilde auch aus dem ersten Zustande in den zweiten überführt. Nun kann man sich den festen Körper erst als solchen beim Schmelzpunkte gelöst denken; dessen Lösungswärme sei gleich s. Andererseits schmelzen wir zunächst den Körper, wobei er die Schmelzwärme l aufnimmt und lösen ihn dann auf, wobei er die Lösungswärme f aufnimmt. Gemäß dem eben angeführten Satze haben wir dann $s = l + f$, wobei die von dem

Gebilde aufgenommenen Wärmemengen positiv zu rechnen sind.

Nun ist die Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur von der Lösungswärme abhängig; beide sind gleichzeitig positiv oder negativ, d. h. wenn Wärme bei der Auflösung aufgenommen wird, so nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu. Wenn also, wie beim Schmelzpunkte die Lösungswärme eine plötzliche Verminderung erleidet, indem sie um den Betrag der Schmelzwärme kleiner wird, so muß auch die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur eine plötzliche Verminderung erleiden, d. h. die Löslichkeitslinie der Flüssigkeit muß eine geringere Zunahme (bzw. stärkere Abnahme) mit der Temperatur zeigen, als die des festen Körpers. Andererseits sind beim Schmelzpunkte beide Löslichkeiten gleich. Folglich muß die Löslichkeitslinie der Flüssigkeit sich an die des festen Körpers beim Schmelzpunkte mit einem Knick ansetzen, indem sie sich der Temperaturaxe nähert, Fig. 19.

Andererseits kann man sich die Flüssigkeit überkaltet denken und die Frage nach ihrer Löslichkeit in diesem Zustande stellen. Die Antwort ergibt sich aus der Ueberlegung, daß dieser Zustand die regelmäßige Fortsetzung des Flüssigkeitszustandes über dem Schmelzpunkte hinaus nach unten ist. Der Schmelzpunkt ist ja kein ausgezeichneter Punkt der Flüssigkeit, sondern ist durch das Gleichgewicht der flüssigen mit der festen Phase gekennzeichnet, hängt also von

beiden in gleicher Weise ab. Daraus ergibt sich, daß die Löslichkeitslinie der überkalteten Flüssigkeit so in bezug auf die des festen Körpers liegen muß, daß sie einer größeren Löslichkeit der überkalteten Flüssigkeit gegenüber dem festen Körper entspricht. Umgekehrt müßte die Löslichkeit des festen Körpers, wenn es möglich wäre, ihn ohne

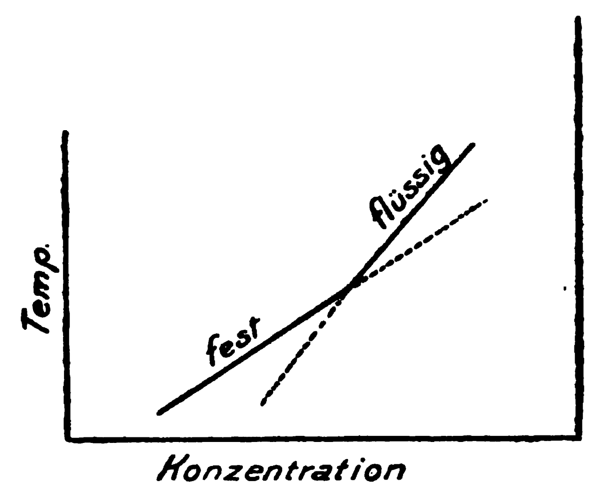


Fig. 19.

Schmelzen zu überhitzen, oberhalb des Schmelzpunktes größer sein, als die der Flüssigkeit. Beides geht aus der Zeichnung Fig. 19 unmittelbar hervor, wo die Ueberschreitungszustände gestrichelt sind.

Es ergibt sich also das allgemeine Resultat, daß die Löslichkeit der unbeständigeren Form immer größer ist, als die der beständigeren. Wir

hätten unmittelbar zu diesem Ergebnis durch Betrachtungen gelangen können, die sich völlig den S. 133 angestellten anschließen, indem nur an Stelle des Dampfdruckes die Löslichkeit zu setzen ist. Daß man auf verschiedenen Wegen zu demselben Ergebnis gelangt, ist eine Bestätigung dafür, daß die angestellten Betrachtungen nicht mit Fehlern behaftet sind. Auch stimmt die Fig. 19 grundsätzlich mit Fig. 3, S. 137, welche die Dampfdruckverhältnisse beständiger und unbeständiger Formendarstellt, überein.

Bei dieser Betrachtung ist indessen der Einfachheit wegen eine Annahme gemacht worden, die besonders hervorgehoben werden muß, namentlich da sie durchaus nicht immer zutrifft. Sie besteht darin, daß die flüssige Form des gelösten Stoffes neben der Lösung bestehen soll, ohne daß etwas von dem anderen Stoffe, d. h. dem Lösungsmittel aufgenommen oder gelöst wird. Bei den festen Formen trifft dies, wie mehrfach erwähnt, fast immer zu; bei den flüssigen Formen dagegen im allgemeinen nicht. Wir haben daher zu fragen, welche Aenderungen die eben gezogenen Schlüsse durch die Berücksichtigung dieses Umstandes erleiden.

Da die flüssige Form durch die Aufnahme des anderen Stoffes sich geändert hat, so kann sie auch nicht mehr im Gleichgewichte mit der festen sein. Welche Art der Verschiebung dies Gleichgewicht erfährt, wissen wir von S. 238. Durch die Auflösung des zweiten Stoffes in

der flüssigen Phase wird die Temperatur des Gleichgewichts stets erniedrigt, und zwar um so mehr, je größer die Menge des aufgelösten Stoffes wird. Somit wird also auch das Gleichgewicht zwischen der gesättigten Lösung, der festen Form und der Schmelze nicht genau bei dem Schmelzpunkte der festen Form eintreten, sondern bei einer tieferen Temperatur, die um so tiefer liegt, je löslicher das Lösungsmittel in der Schmelze ist.

Tatsächlich tritt also hier wieder der Fall ein, daß zwei Flüssigkeiten, die Lösung und die Schmelze, miteinander nur dann im Gleichgewicht sind, wenn jede in bezug auf die andere in eine gesättigte Lösung übergegangen ist. Da hier bei zwei Bestandteilen drei Phasen vorliegen, die beiden Flüssigkeiten und die feste Form, so besteht noch eine Freiheit. Die Temperatur dieses Gleichgewichts kann also durch den Druck noch verschoben werden. Da aber keine von den drei Phasen gasförmig ist, so hat auch der Druck nur einen sehr geringen Einfluß auf das Gleichgewicht.

Ueber die eine noch vorhandene Freiheit kann man verfügen, indem man einen bestimmten Druck annimmt, z. B. den der Atmosphäre. Man kann aber auch durch Zulassung einer weiteren, vierten Phase darüber verfügen, indem man z. B. noch eine Dampfphase entstehen läßt. Dann gibt es keine Freiheit mehr, d. h. die Dampfphase kann nur bei einem ganz bestimmten Werte von Druck und Temperatur neben den drei anderen Phasen bestehen.

Löslichkeit allotroper Formen. Ganz gleiche Betrachtungen lassen sich über die Sättigungsverhältnisse allotroper Formen desselben Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel anstellen. Dies läßt sich schon von vornherein sagen, weil der Uebergang von einer allotropen Form in eine andere grundsätzlich von dem Uebergang aus einer Formart in die andere nicht verschieden ist, und insbesondere mit dem Schmelzen und Erstarren die größte Aehnlichkeit zeigt. Somit wird bei der Umwandlungstemperatur zweier allotroper Formen, die dort im Gleichgewicht sind, ihre Löslichkeit nicht verschieden sein, wohl aber werden sich die Lösungslinien beider Formen dort unter einem bestimmten Winkel schneiden, derart, daß beiderseits die Löslichkeit derjenigen Form die größere ist, welche in dem betreffenden Temperaturgebiet die unbeständigere ist.*) Es ist also allgemein die geringere Beständigkeit mit größerer Löslichkeit verbunden und umgekehrt. Indessen gilt dieser Satz nur für Lösungen aus zwei Bestandteilen, während bei mehr Bestandteilen mannigfaltigere Verhältnisse auftreten.

Hieraus ergibt sich alsbald auch die Antwort auf die Frage, wie sich die Formen verhalten, welche im ganzen beobachtbaren Gebiete unbeständig sind. Sie werden auch in diesem ganzen

*) Fig. 18, S. 246, entspricht dieser Voraussicht; die Lösungslinie der neu entstehenden Form muß steiler verlaufen, weil sie sich unter Entropiezunahme bildet.

Gebiete löslicher sein, als die beständige Form. Hierin ist ein weiteres Mittel gegeben, bei mangelndem Nachweis der tatsächlichen Umwandlung wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeit die gegenseitige Beziehung der Beständigkeit allotroper Formen zu erkennen.

Eine notwendige Voraussetzung für diese Beziehungen ist die, dass die Lösungen der verschiedenen Formen bei gleicher Konzentration vollständig gleiche Eigenschaften haben. Falls nämlich die Lösungen verschieden sind, findet der oben gegebene Beweis für den Uebergang der einen Form in die andere unter Vermittelung des gelösten Anteils, keine Anwendung und die Stoffe verhalten sich, wie zwei beliebige verschiedene Stoffe.

Da die Ueberlegungen, welche zu diesen Ergebnissen geführt haben, für alle beliebigen Lösungsmittel in gleicher Weise angestellt werden können, so folgt, daß die gefundenen allgemeinen Verhältnisse von der Natur des Lösungsmittels unabhängig sind, ebenso wie sie unabhängig sind von der Natur des festen Stoffes. Sie gelten unter allen Umständen, unter denen die gemachten Voraussetzungen (Bestehen allotroper Formen und Identität der Lösungen zutreffen.

Lösungen höherer Ordnung. Die vorstehenden Betrachtungen und Gesetzmäßigkeiten beziehen sich auf Lösungen zweiter Ordnung oder solche, die sich in zwei reine Stoffe sondern und

aus ihnen wieder herstellen lassen. Außer diesen gibt es noch Lösungen höherer Ordnung, deren Zerlegung auf drei, vier und mehr Bestandteile führt und die ebensoviele reine Stoffe brauchen, um hergestellt zu werden. Während die speziellen Gesetze, denen gemäß sie sich verhalten, zunehmend verwickelter werden, je höher die Ordnung der Lösung ist, so bleiben die allgemeinen Verhältnisse die gleichen. Insbesondere bleibt die grundsätzliche Möglichkeit, jede Lösung in ihre Bestandteile zu trennen, überall bestehen, da ja der Begriff der Lösung auf der Verschiedenheit beruht, welche ein ursprünglich gleichteiliger Stoff bei den entsprechenden Operationen der Neubildung und Trennung von Phasen entwickelt.

Allgemeines über ausgezeichnete Punkte. Ferner gibt es bei den Lösungen höherer Ordnung gleichfalls ausgezeichnete Lösungen, welche Phasenumwandlung gestatten, ohne daß der Rückstand dabei seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung ändert; sie verhalten sich also in bezug auf diese bestimmte Art der Umwandlung wie reine Stoffe. Uebereinstimmend mit den ausgezeichneten binären Lösungen haben sie aber diese Eigenschaft nur bei einer ganz bestimmten Temperatur (nebst entsprechendem Drucke) und verlieren sie, wenn man diese ändert.

Bei den ausgezeichneten binären Lösungen fanden zwei Fälle statt, indem die Lösung entweder in eine andere Lösung oder in ein Gemenge überging, der die gleiche Zusammen-

setzung zukam, wie der ursprünglichen Lösung. Der erste Fall trat ein bei den Lösungen von konstantem Siedepunkte, der zweite bei den eutektischen Lösungen. Zum zweiten Falle kann man auch die S. 230 beschriebene Umwandlung zweier gegenseitig gesättigter flüssiger Lösungen rechnen, welche bei konstanter Temperatur sieden und einen Dampf von konstanter Zusammensetzung bilden. Denn die vollständige Umwandlung eines solchen Gemenges in Dampf unter konstanten Umständen tritt nur ein, wenn die Gesamtzusammensetzung des Gemenges gleich der des konstanten Dampfes ist. Allerdings kann das Flüssigkeitsgemenge zunächst aus beliebigen Anteilen der beiden Lösungen zusammengesetzt sein, und es wird dennoch bei der bestimmten Temperatur sieden. Dies dauert aber nur so lange, als beide flüssigen Phasen gleichzeitig anwesend sind. Verflüchtigt sich eine derselben bei fortgesetzter Destillation, bevor die andere verbraucht ist, so schließt sich an das Sieden bei konstanter Temperatur das Versieden der übriggebliebenen Lösung bei steigender Temperatur und nicht die ganze Umwandlung erfolgt unter konstanten Bedingungen. Es ist somit erforderlich, daß beide Flüssigkeiten in solchem Verhältnis vorhanden sind, daß ihre Gesamtzusammensetzung gleich der des Dampfes ist, da nur unter dieser Bedingung beide Lösungen gleichzeitig zu Ende gehen.

Aehnlich verhalten sich nun auch die ternären und höheren Lösungen. Es gibt Fälle, wo eine

Lösung in eine andere, gleich zusammengesetzte übergeht, z. B. eine Flüssigkeit verdampft. Dann ist notwendig die Temperatur und der Druck dieses Ueberganges konstant, denn da die entstehende Phase die gleiche Zusammensetzung hat, wie die verschwindende, so bleibt die Zusammensetzung des Rückstandes unverändert und daher auch dessen Siedepunkt. Ferner ist dieser Siedepunkt immer ein Maximum oder Minmum unter den benachbarten, so daß die Lösungen, die aus der ausgezeichneten durch geringe Aenderung der Zusammensetzung in irgendwelchem Sinne gebildet werden können, alle einen niedrigeren oder einen höheren Siedepunkt haben, als jene. Wäre dies nicht der Fall, so würde die Lösung einen solchen Dampf aussenden, daß der Rückstand einen höheren Siedepunkt hätte, als das Destillat. Gäbe es also in unmittelbarer Nähe der fraglichen Lösung solche mit höherem und solche mit niedrigerem Siedepunkte, so müßte sich auch die Zusammensetzung durch die Destillation ändern.

Somit hängen die drei Eigentümlichkeiten: konstanter Siedepunkt, Gleichheit der Zusammensetzung von Rückstand und Destillat und höchster, bzw. niedrigster Siedepunkt unter den benachbarten Lösungen, mit Notwendigkeit zusammen und die eine bedingt die andere. Man kann sie ersichtlicher Weise alle ausgezeichnete Werte der Eigenschaften nennen, und wir können daher den allgemeinen Schluß ziehen, daß die ausgezeichneten

Eigenschaften (zunächst an Lösungen, sodann aber an allen stetig veränderlichen Gebilden) immer gleichzeitig bei bestimmten Werten der Veränderlichen auftreten.

Ganz die gleichen Betrachtungen lassen sich anstellen, wenn nicht eine Phase in eine andere übergeht, sondern eine in mehrere andere. Der früher (S. 241) erörterte Fall der eutektischen Lösung bietet ein Beispiel hierfür dar. Es muß dann die Gesamtzusammensetzung der zwei Phasen gleich sein der Zusammensetzung der einen Phase, aus der sie entstehen. Es gibt demnach außer den ausgezeichneten Lösungen auch noch ausgezeichnete Gemenge, welche unter konstanten Umständen vollständig in eine andere Phase übergehen können. Bei solchen ausgezeichneten Gemengen ist das Gewichtsverhältnis der beiden Phasen nicht mehr willkürlich, wie bei den Gemengen im allgemeinen, sondern es muß einen ganz bestimmten Wert haben, der durch die Zusammensetzung der neuen Phase, in die sie übergehen, gegeben ist. Denn nähme man ein anderes Verhältnis der Gemenganteile, so würde beim Uebergang der eine Anteil verbraucht sein, bevor der andere zu Ende gegangen ist, und dadurch würde unmöglich gemacht, daß der ganze Uebergang unter konstanten Bedingungen ausgeführt wird.

Handelt es sich nun um Lösungen von dritter oder höherer Ordnung, so tritt zu den bisher erörterten Möglichkeiten noch die neue hinzu, daß

ein ausgezeichnetes Gemenge sich in ein anderes Gemenge verwandelt, welches gleichfalls ausgezeichnet ist. Es können mit anderen Worten *m* Phasen sich in *n* andere Phasen so umwandeln, daß während der ganzen Umwandlung Temperatur und Druck konstant bleiben; *m* und *n* sind ganze Zahlen. Dann ergibt sich wiederum, daß ein solcher konstanter Uebergang nur möglich ist, wenn die Gesamtzusammensetzung der neu entstehenden Phasen die Bestandteile in demselben Verhältnis aufweist, wie sie in dem ursprünglichen Gemenge vorhanden waren. Es darf mit anderen Worten die Gesamtzusammensetzung des Rückstandes sich während des Ueberganges in keinem Augenblicke ändern, und damit dies eintritt, müssen die neuen Phasen in solcher Zusammensetzung und in solchen Mengenverhältnissen sich bilden, daß in ihnen die Bestandteile in demselben Verhältnis stehen, wie sie im ursprünglichen Gemenge vorhanden sind. Alsdann ist auch die Temperatur, bzw. der Druck dieses Ueberganges ein relatives Maximum oder Minimum.

Sechstes Kapitel.

Elemente und Verbindungen.

Hylotropie. Die eben beschriebene Art der Phasenumbildung, bei welcher in jedem Augenblicke die Beschaffenheit der neu entstehenden Phasen und ihre Mengenverhältnisse die gleiche Gesamtzusammensetzung ergeben, wie die des ursprünglichen Gebildes ist, nennen wir eine hylotrope Umwandlung und das dabei stattfindende Verhältnis das der Hylotropie. Während also die Voraussetzung von der Umkehrbarkeit aller bisher betrachteten Zustandsänderungen nur bedingt, daß die Gesamtzusammensetzung des ursprünglichen Gebildes gleich der des umgewandelten ist, nachdem die Umwandlung stattgefunden hat, so bedingt die hylotrope Umwandlung, daß während des ganzen Vorganges das Verhältnis der Bestandteile in dem bei der Umwandlung verschwindenden wie in dem neu entstehenden Gebilde in jedem Augenblicke das gleiche ist. Diese besondere Voraussetzung bedingt gleichzeitig, wie eben gezeigt worden ist, dass das Gebilde eine ausgezeichnete Beschaffenheit hat, und daß insbesondere die hylo-

trope Umwandlung nur bei einem höchsten oder niedersten Wert von Druck und Temperatur stattfinden.

Den einfachsten Fall der hylotropen Umwandlung haben wir bei den Aenderungen der Formart reiner Stoffe. Definitionsgemäß nennen wir reine Stoffe solche, welche Aenderungen der Formart, also Bildung neuer Phasen, bei konstanten Werten von Druck und Temperatur gestatten. Lösungen sind umgekehrt dadurch gekennzeichnet, daß sie die Bildung neuer Phasen nur unter veränderlichen Bedingungen ermöglichen. So kann man eine Lösung zwar bei konstanter Temperatur in Dampf verwandeln; um dies durchzuführen, muß man aber während dieser Umwandlung den Druck immer kleiner machen. Ebenso ist die Umwandlung bei konstantem Druck möglich, nur muß dazu die Temperatur im Laufe der Umwandlung immer mehr gesteigert werden.

Nun haben wir aber ausgezeichnete Lösungen und Gemenge kennen gelernt, welche gleichfalls Umwandlung unter konstanten Bedingungen gestatten. Sie sind also ebenso hylotrop, wie reine Stoffe und es ist hier nochmals hervorzuheben, worin ihr Unterschied von reinen Stoffen beruht. Ausgezeichnete oder hylotrope Lösungen und Gemenge haben diese Eigenschaft nur bei einem ganz bestimmten Werte von Temperatur und Druck. Bewirkt man die Phasenumwandlung bei einem anderen Drucke und der entsprechenden anderen Temperatur, so verhält

sich eine derartige Lösung (oder Gemenge) nicht mehr hylotrop, sondern die neue Phase hat wie bei jeder anderen Lösung (bezw. Gemenge) eine andere Zusammensetzung, als der Rückstand.

Der Unterschied zwischen ausgezeichneten Lösungen und Gemengen einerseits und reinen Stoffen andererseits besteht also darin, daß erstere hylotrop nur in einem einzigen Punkte ihrer möglichen Zustände sind, letztere dagegen innerhalb eines endlichen Gebietes. Dies Gebiet kann groß oder klein sein, insbesondere kann es in gewissen Fällen so groß sein, daß es den ganzen Bereich der herstellbaren Zustände umfaßt. Auf diesen Verschiedenheiten beruhen wichtige Unterschiede der reinen Stoffe.

Was bedeutet nun aber der Satz, daß ein reiner Stoff nur innerhalb eines gewissen Gebietes von Drucken und Temperaturen sich hylotrop verhält? Er bedeutet, daß der Stoff außerhalb dieses Gebietes seine Eigenschaften und Zusammensetzung während einer Phasenumwandlung stetig verändert. Dies ist aber das Kennzeichen der Lösungen und Gemenge. Nennen wir das Gebiet, innerhalb dessen die Hylotropie besteht, das Beständigkeitsgebiet des fraglichen reinen Stoffes, so kommen wir zu der Aufklärung, daß an den Grenzen des Beständigkeitsgebietes die reinen Stoffe in Lösungen oder Gemenge übergehen.

Ob an den Grenzen dieses Gebietes eine Lösung oder ein Gemenge aus dem reinen Stoffe

entsteht, ist von den Umständen abhängig. Da Gase immer Lösungen bilden, so werden Lösungen bei hohen Temperaturen die Regel sein, während umgekehrt, wenn die Grenze der Beständigkeit bei mittleren oder tiefen Temperaturen liegt, Gemenge auftreten können. Der Druck hat hierauf aus den S. 130 dargelegten Gründen nur geringen Einfluß, solange es sich um feste oder flüssige Stoffe handelt, dagegen einen großen bei Gasen.

Der Nachweis der Beständigkeitsgrenzen ergibt sich aus den früheren Darlegungen über die Unterschiede zwischen Gemengen, Lösungen und reinen Stoffen. Insbesondere wird bei hohen Temperaturen und kleinen Drucken, wo es sich um die Frage handelt, ob ein Gas ein reiner Stoff oder eine Lösung ist, die Scheidung durch poröse Wände ein bevorzugtes Mittel sein. Doch muß man festhalten, daß ein Gebilde, welches sich auf irgend eine Weise als Gemenge oder Lösung erwiesen hat, hierdurch allgemein in solchem Sinne gekennzeichnet ist. Man kann sich also jedes der möglichen Mittel des Nachweises bedienen.

Chemische Vorgänge im engeren Sinne. Eine Lösung läßt sich immer in mindestens zwei reine Stoffe scheiden und ebenso besteht ein Gemenge aus mindestens zwei solchen. Somit vermehrt sich jedesmal die Anzahl der reinen Stoffe, die in einem Gebilde vorhanden sind oder aus ihm hergestellt werden können, wenn das Beständig-

keitsgebiet überschritten wird. Ein einzelner reiner Stoff geht auf solche Weise in wenigstens zwei andere reine Stoffe über.

Dies ist ein Vorgang, der wesentlich verschieden ist von denen, die bisher untersucht worden sind. Denn bei den Aenderungen der Formart geht ein reiner Stoff wieder in einen anderen über, und bei der Bildung von Lösungen und ihrer Scheidung bleibt die Anzahl der beteiligten reinen Stoffe gleichfalls unverändert. Hier haben wir es mit neuen Vorgängen zu tun, bei denen die Anzahl der reinen Stoffe sich ändert.

Solche Vorgänge, bei denen aus gegebenen reinen Stoffen mehrere andere reine Stoffe entstehen, nennen wir chemische Vorgänge im engeren Sinne.

Grundsätzlich sind hier folgende Fälle möglich. Entweder vermehrt sich, wie eben beschrieben, die Anzahl der reinen Stoffe durch den Vorgang, oder sie bleibt gleich, oder endlich sie vermindert sich. Vorgänge der ersten Art pflegt man analytische oder Trennungen, solche der letzteren Art synthetische oder Verbindungen zu nennen; bei denen der mittleren Art spricht man von Umsetzungen, wenn mindestens zwei reine Stoffe beteiligt sind. Die Fälle, wo es sich um nieen einzigen reinen Stoff handelt, der sich in einen anderen verwandelt, haben wir bereits als Aenderungen der Formart im weiteren Sinne (einschließlich Polymorphie) kennen gelernt.

Wenden wir das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes auf diese Fälle an, so ergibt es folgende Regeln. Wenn ein Stoff in zwei oder mehr zerfällt, so muß das Gewicht jedes der neuen Stoffe geringer sein, als das des Ausgangsstoffes, weil ja die Summe der Gewichte der neuen Stoffe gleich dem des anfänglichen ist. Weil man im allgemeinen aus den neuen Stoffen den alten wieder herstellen kann, pflegt man sie dessen Bestandteile zu nennen. Daher ist das Gewicht jedes Bestandteils immer kleiner, als das Gewicht des Stoffes, dessen Bestandteil er ist. Wenn bei einem chemischen Vorgange ein neu entstandener Stoff weniger wiegt als der Ausgangsstoff, so handelt es sich jedenfalls um eine Zerlegung, auch wenn man den anderen Stoff, der dabei entstanden sein muß, nicht gesehen und gewogen hat.

Elemente. Nun kann man die auf solche Weise entstandenen Bestandteile wieder auf ihren etwaigen Uebergang in Gemenge oder Lösungen durch Aenderung von Druck und Temperatur untersuchen. Sie werden sich entweder in solche verwandeln oder nicht. Im ersten Falle trennt man das Gemenge bezw. die Lösung wieder in reine Stoffe und versucht, diese gleichfalls in Gemenge oder Lösungen zu verwandeln. Dieses Verfahren kann man sich fortgesetzt denken, bis man lauter Stoffe hat, die sich unter keinen Bedingungen mehr in Gemenge und Lösungen verwandeln. Solche Stoffe lassen sich mit anderen

Worten nicht mehr zersetzen oder in Bestandteile zerlegen. Man nennt sie Elemente oder einfache, besser unzerlegte Stoffe.

Ueberlegt man, daß die Anzahl der Stoffe im Laufe dieser Umwandlungen immer zunimmt, denn es werden jedesmal aus einem mindestens zwei, und aus jedem von diesen wieder, so kommt man zu der Vermutung. es müsse die Anzahl der Elemente viel größer sein, als die Anzahl der Verbindungen. Die Erfahrung lehrt indessen das Gegenteil. Man kennt zur Zeit über 50000 verschiedene Verbindungen, aber weniger als 80 Elemente.

Dieser anscheinende Widerspruch klärt sich dahin auf, daß verschiedenartige Verbindungen bei der Zerlegung nicht immer auf verschiedenartige Elemente führen, sondern daß ein und dasselbe Element aus sehr vielen Verbindungen hergestellt werden kann. So enthält bei weitem die größte Anzahl der verschiedenen bekannten Verbindungen ein und dasselbe Element, den Kohlenstoff. Es laufen also die Wege, die von den Verbindungen zu den Elementen führen, auf eine verhältnismäßig kleine Anzahl von Punkten zusammen, während sie umgekehrt nach zahllosen Richtungen auseinanderlaufen, wenn man von den Elementen zu den Verbindungen übergeht.

Die Elemente kennzeichnen sich hiernach auf zweierlei Weise. Einmal dadurch, daß sie bei allen chemischen Umwandlungen, die nicht

hylotrope sind, ihr Gewicht nur vermehren können. Denn alle nicht hylotropen Umwandlungen, die sie erfahren können, sind Uebergänge in chemische Verbindungen, und diese können nur dadurch zustande kommen, daß andere Elemente mit ihnen zu zusammengesetzten Stoffen zusammentreten; das Gewicht des neuen Stoffes, der aus dem Elemente entstanden ist, muß also notwendig mehr betragen, als das des Elements selbst, Es ist gleich der Summe der Gewichte aller beteiligten Elemente.

Das zweite Kennzeichen besteht darin, daß ein Element sein Beständigkeitsgebiet über den ganzen Bereich der herstellbaren Drucke und Temperaturen erstreckt. Es ist hierzu zu bemerken, daß auch die Anwendung anderer Energien außer Wärme und Volumenergie häufig zur Bildung neuer Stoffe aus gegebenen führt; insbesondere ist die elektrische Energie wirksam in solchem Sinne. Man muß daher den Begriff des Beständigkeitsgebietes auch auf die Anwendung aller anderen Energien ausdehnen.

Hierbei ist in Betracht zu ziehen, daß wenn ein Element eine hylotrope Umwandlung erleidet, beide Formen miteinander ein Gemenge oder eine Lösung bilden können, so daß ein reiner Stoff diese seine Beschaffenheit verlieren und in eine Lösung übergehen kann, ohne daß hierbei ein chemischer Vorgang im engeren Sinne ein-

getreten ist. Der Begriff des Beständigkeitsgebietes ist somit auf chemische Vorgänge im engeren Sinne zu beziehen, bei denen die Umwandlungen nicht hylotrope sind. Darnach ist ein Element ein Stoff, welcher innerhalb des ganzen Gebietes der herstellbaren energetischen Beeinflussungen nie in einen nicht hylotropen anderen Stoff übergeführt werden kann. Unter energetischen Beeinflussungen ist jeder Vorgang verstanden, der ohne die bleibende Zufuhr anderer Stoffe ausgeführt wird.

Die beiden Definitionen sind durch das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes mit einander verbunden. Denn wenn ein Stoff in einen anderen, nicht hylotropen übergehen kann, so ist dies nur möglich, indem er sich in ein Gemenge oder eine Lösung von mindestens binärer Zusammensetzung verwandelt, die in bekannter Weise in ihre Bestandteile geschieden werden kann. Entsteht also ein neuer hylotroper Stoff, so muß mindestens ein zweiter derartiger Stoff gleichzeitig entstehen. Da das Gesamtgewicht beider Stoffe gleich dem Gewicht des Ausgangsstoffes sein muß, gemäß dem Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes, so muß jeder der neuen Stoffe ein geringeres Gewicht haben, als der Ausgangsstoff. Wird dies durch die Definition ausgeschlossen, so sind für den vorliegenden Stoff nur hylotrope Umwandlungen möglich, wobei das Gewicht sich nicht ändert, oder chemische Um-

wandlungen unter Zutritt anderer Stoffe, wobei das Gewicht nur zunehmen kann.

Die Umkehrbarkeit der chemischen Vorgänge. Der chemische Zustand irgend eines gegebenen Gebildes im weiteren Sinne ist bisher als eine eindeutige Funktion seiner Bedingungen, insbesondere von Druck und Temperatur angesehen worden, durch deren Aendernngen Aenderungen im Gebilde bewirkt wurden. Diese Annahme enthält die andere, daß jeder Vorgang umkehrbar ist, d. h. daß man jede Umwandlung, die man auf solche Weise bewerkstelligt hat, wieder rückgängig machen kann, indem man den ursprünglichen Zustand wieder herstellt. Hierzu ist nach der eben ausgesprochenen Voraussetzung nur erforderlich, die früheren Bedingungen, insbesondere die früheren Werte von Druck und Temperatur wieder eintreten zu lassen, denn wenn der Zustand nur von diesen Veränderlichen abhängig ist, muß hierdurch auch der frühere Zustand wieder bewirkt werden.

Für die bisher betrachteten einfachen Fälle trifft diese Voraussetzung auch zu. Ein reiner Stoff läßt sich im allgemeinen stets in alle seine verschiedenen Formarten vor- wie rückwärts umwandeln. Allerdings geschieht dies mit sehr verschiedener Leichtigkeit und insbesondere die gegenseitige Umwandlung der festen allotropen Formen erfolgt oft so ungemein langsam, daß die Grenzen der experimentellen Möglichkeit gestreift, ja überschritten werden. Doch kann

man alsdann meist auf Umwegen zum Ziele kommen, so daß für diese einfachsten Vorgänge das Gesetz der Umkehrbarkeit allgemein gültig erscheint.

Das gleiche gilt für die Bildung und Zerlegung der Lösungen. Es macht im allgemeinen nicht die geringsten Schwierigkeiten, aus gegebenen Bestandteilen Lösungen herzustellen, soweit die Stoffe solche überhaupt zu liefern vermögen. Die Scheidung der Lösungen in ihre Bestandteile ist eine weit schwierigere und umständlichere Aufgabe, da ja viele Scheidungsmethoden eine unbegrenzte Anzahl von Operationen erfordern. Aber auch hier darf man grundsätzlich die allgemeine Möglichkeit aussprechen, Lösungen in ihre Bestandteile zu scheiden. Daß die Aufgabe um so verwickelter wird, je höher die Ordnung der Lösung ist, je mehr Bestandteile also zu scheiden sind, soll nur kurz erwähnt werden.

Bei weitem nicht so vollständig ist der Satz von der Umkehrbarkeit der chemischen Umwandlungen bei den chemischen Reaktionen im engeren Sinne erfüllt, die wir soeben kennen gelernt haben. Während die Umwandlung der zusammengesetzteren reinen Stoffe in einfachere und schliesslich in ihre Elemente grundsätzlich immer ausführbar ist, wenn auch gelegentlich nur auf Umwegen, so ist ihre Wiederherstellung aus den einfacheren Stoffen oder aus den Elementen in vielen Fällen heute noch nicht ausführbar. Während mit anderen Worten die Analyse der Stoffe, ins-

besondere die Elementaranalyse oder die Ermittelung ihrer Elemente, stets möglich ist, ist umgekehrt die Synthese nicht immer möglich, und von einer nicht geringen Anzahl Stoffe kennen wir nur Umwandlungen in einem Sinne, nicht aber ihre Herstellung aus den Elementen.

Indessen hat die Erfahrung bezüglich der Synthese folgendes ergeben. In den früheren Entwicklungsstufen der Chemie waren nur sehr wenige Synthesen bekannt und die Chemie galt als die Kunst der Zerlegung der Stoffe; der alte Name Scheidekunst für Chemie kennzeichnet noch jetzt diesen Standpunkt. Der Fortschritt der Wissenschaft brachte dann die Entdeckung von mehr und mehr Synthesen mit sich, so daß jetzt die meisten bekannten reinen Stoffe nicht etwa als solche natürlich gefunden oder aus Naturprodukten durch teilweise Zerlegung erhalten, sondern auf synthetischem Wege hergestellt worden sind. Nur gewisse Stoffe, die im lebenden Pflanzen- und Tierkörper gebildet werden, haben bisher den Versuchen, sie synthetisch herzustellen, widerstanden. Doch sind dafür viele andere, unter gleichen Umständen entstehende Stoffe bereits synthetisch mit allen ihren Eigenschaften dargestellt worden, und man hat keinen Umstand erkennen können, welche die zur Zeit synthetisch herstellbaren Stoffe von denen unterscheidet, deren Synthese noch nicht gelungen ist. Somit erscheint der Induktionsschluß wissenschaftlich berechtigt, daß die Grenze zwischen Stoffen,

deren Synthese gelungen ist, und denen, die man noch nicht künstlich herstellen kann, nur durch den veränderlichen Zustand unserer Kenntnis und Geschicklickeit gegeben ist. Die Fälle, in denen eine zur Zeit nicht ausführbare Synthese infolge entsprechender wissenschaftlicher Arbeit ausführbar wurde, sind so zahlreich, daß es nur als eine Frage der Zeit und Arbeit erscheint, für jeden vorgelegten Stoff über kurz oder lang einen Weg zu seiner synthetischen Herstellung zu finden.

Die Erhaltung der Elemente. Die Beziehung zwischen einer Verbindung und den Elementen, die man aus ihr herstellen kann oder „ihren" Elementen, wie man sich kürzer, aber weniger scharf ausdrückt, ist eindeutig. Das heißt: Wenn ein bestimmter Stoff gegeben ist, so sind auch die Elemente bestimmt, die man aus ihm gewinnen kann. Der Weg, den man zu seiner Zerlegung einschlägt, kann sehr verschieden sein; diese Verschiedenheit hat aber nicht den geringsten Einfluß auf das Ergebnis der Zerlegung oder der Elementaranalyse.

Umgekehrt ist die Beziehung zwischen den Elementen und ihren Verbindungen nicht eindeutig. Es kann mehrere reine Stoffe und auch Lösungen geben, welche bei der Elementaranalyse die gleichen Elemente aufweisen und doch verschiedene Eigenschaften haben. In den verschiedenen Formarten, einschließlich der allotropen festen Formen haben wir bereits derartige Fälle kennen gelernt. Solche Stoffe, die sich ohne Rest

ineinander umwandeln lassen, oder hylotrope Stoffe müssen immer bei der Elementaranalyse zu dem gleichen Resultat führen. Denn da der Weg keinen Einfluß auf deren Resultat hat, so können wir den fraglichen Stoff einmal unmittelbar analysieren, und das andere Mal, nachdem wir ihn vorher in seine hylotrope andere Form umgewandelt haben, und müssen beide Male das gleiche Ergebnis finden.

Ein anderer Ausdruck der gleichen Tatsache ist, daß es nicht gelingt, ein Element in ein anderes umzuwandeln. Man nennt dies Verhalten auch das Gesetz von der Erhaltung der Elemente. Wäre dies Gesetz nicht erfüllt, so könnte die Elementaranalyse für denselben Stoff zu verschiedenen Ergebnissen führen, wenn man sie einmal bis zu den unmittelbar zu erhaltenden Elementen bewerkstelligt, das andere Mal diese weiter in andere Elemente verwandelt. Umgekehrt kann man ebenso aus dem Gesetz von der Erhaltung der Elemente die Eindeutigkeit des Ergebnisses der Elementaranalysen ableiten. Denn verschiedene Ergebnisse bei der Elementaranalyse desselben Stoffes auf verschiedenen Wegen sind gleichwertig mit einer Umwandlung der auf dem einen Wege erhaltenen Elemente in die auf dem anderen Wege erhaltenen.

Soweit die betrachteten chemischen Vorgänge umkehrbar sind, gilt das eben ausgesprochene Gesetz der Eindeutigkeit auch für die Synthese der chemischen Verbindungen. Das heißt, wenn

es gelingt, einen zusammengesetzten Stoff aus seinen Elementen wieder herzustellen, so sind dazu dieselben Elemente erforderlich, auf welche man bei der Elementaranalyse eben dieser Verbindung gelangt. Die Notwendigkeit dieses Satzes ergibt sich wieder aus dem Gesetze von der Erhaltung der Elemente. Denn wenn man in einem umkehrbaren Falle die Verbindung aus anderen Elementen herstellen könnte, als man bei ihrer Zerlegung erhält, so könnte man dadurch, daß man zuerst die Verbindung aus den entsprechenden Elementen herstellt und sie dann in die anderen zerlegt, die ersten Elemente in andere verwandeln.

Synthetische Vorgänge. Um zu einem vollständigen Ueberblick der Erscheinungen zu gelangen, welche wir als Lösungen, und der, welche wir als chemische Vorgänge im engeren Sinne aufzufassen haben, ist es nötig, eine systematische Uebersicht der vorhandenen Möglichkeiten herzustellen. Wir gelangen am einfachsten hierzu, wenn wir zunächst alle Fälle der L ö s u n g feststellen und dann die Annahme machen, es entstände beim Zusammenbringen der reinen Stoffe A und B ein neuer Stoff AB, der dann sowohl mit A wie mit B Lösungen in irgendwelchem Umfange zu bilden vermag. Man wird mit anderen Worten alle Typen des Falles einer chemischen Verbindung erhalten, wenn man alle möglichen Fälle eines Lösungsvorganges paarweise erschöpfend kombiniert, wobei die Beschränkung einzu-

halten ist, daß an der Zusammenfügungsstelle der beiden Lösungstypen ein Bestandteil gemeinsam sein muß, nämlich der neu entstandene Stoff *AB*.

Wir beschränken ferner die Aufgabe zunächst noch weiter, indem wir annehmen, daß die Erscheinungen beim Zusammenbringen der beiden Stoffe *A* und *B* bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke beobachtet werden. Von den unter diesen Umständen beobachtbaren Aenderungen, wie die der Farbe, der Entropie oder des Wärmezustandes, des Volums, der Formart beachten wir nur die letzteren; wir fragen demgemäß, welche Aenderungen der Formart eintreten können, falls wir die beiden Stoffe *A* und *B* in wechselnden Mengenverhältnissen miteinander zusammenbringen. Wir denken uns z. B. ausgehend von dem reinen Stoffe *A* zunächst eine Mischung von 0.9 Teilen *A* und 0.1 Teil *B*, 0.8 *A* und 0.2 *B*, 0.7 *A* und 0.3 *B* usw. bis zu reinem *B* hergestellt und an jedem dieser Gemenge die etwaige Aenderung der Formart beobachtet. In gewissen Fällen wird es wünschenswert sein, die Stufen noch enger zu nehmen, insbesondere um solche Verhältnisse zu bestimmen, in denen eine neue Formart erscheint oder eine vorhandene verschwindet. Grundsätzlich müßten alle denkbaren Mengenverhältnisse untersucht werden; dies ist praktisch nicht ausführbar und wird auch entbehrlich gemacht durch das Stetigkeitsgesetz.

Das Stetigkeitsgesetz. In den früheren Darlegungen ist bereits vielfach von dem Stetigkeits-

gesetze Gebrauch gemacht worden, ohne daß es ausdrücklich genannt und ausgesprochen worden ist. Es ist so sehr ein Gegenstand unserer täglichen Erfahrung, daß wir seine Geltung stillschweigend immer voraussetzen. Doch ist es für eine richtige Anwendung dieses Gesetzes natürlich nötig, sich genaue Rechenschaft über seinen Inhalt und seine Tragweite zu geben.

Unter stetigen Dingen versteht man solche, bei denen man an angrenzenden Teilen keine Unterschiede wahrnimmt. Dies bedingt nicht, daß Teile, die räumlich oder zeitlich weit auseinanderliegen, nicht etwa verschieden sein könnten. So ist beispielsweise die Farbe des wolkenfreien Himmels am Horizonte verschieden von der im Zenith. Aber die unmittelbar nebeneinander befindlichen Teile des Himmels zeigen sich nirgends verschieden und so sagt man, daß die blaßgraue Farbe des Horizonts stetig in die tiefblaue des Zeniths übergeht. Unstetig heißt umgekehrt ein Ding, bei welchem verschiedene Anteile aneinandergrenzen.

Das Stetigkeitsgesetz besagt nun, daß solche Eigenschaften eines Dinges oder Vorganges, die in gegenseitiger Abhängigkeit stehen, gleichzeitig oder an derselben Stelle stetig oder unstetig sind. Es schließt somit Unstetigkeiten nicht aus; er besagt aber, daß wenn irgendeine Eigenschaft an einer bestimmten Stelle unstetig ist, auch alle damit zu-

sammenhängenden anderen Eigenschaften unstetig sein werden. Wenn beispielsweise Wasser gefriert, so machen nicht nur die mechanischen Eigenschaften den unstetigen Sprung von der Flüssigkeit zum festen Körper, sondern auch das Volum, die Lichtbrechung, die Wärmekapazität und alle anderen spezifischen Eigenschaften der beiden Körper ändern sich sprungweise. Umgekehrt gibt es keine Eigenschaft des Wassers, welche eine unstetige Aenderung erleidet, wenn man das Wasser ohne Aenderung der Formart erwärmt, zusammenpreßt oder sonst irgendwie in seinem Zustande stetig ändert.

Zur richtigen Anwendung dieses Gesetzes hat man sich zunächst über gewisse Schwierigkeiten klar zu werden, die mit der Definition der benutzten Begriffe verbunden sind. Zunächst ist der Nachweis der Stetigkeit oder Unstetigkeit von experimentellen Hilfsmitteln abhängig. Einen grünen Farbstoff, der aus einem blauen und einem gelben gemischt ist, beurteilt man mit bloßem Auge als stetig grün, während man unter dem Mikroskop die gelben und blauen Körnchen nebeneinander sieht. Ein damit hergestellter Anstrich sieht für das bloße Auge glatt aus, während das Mikroskop die körnige und unebene Beschaffenheit erkennen läßt. Und in gleicher Weise werden alle anderen Eigenschaften für Einheiten, die größer als einige Zehntel Millimeter sind, stetig erscheinen, während sie für kleinere Gebiete unstetig werden. An derartigen Grenzen, zwischen

Stetigkeit und Unstetigkeit, erfordert die Anwendung des Gesetzes entsprechende Vorsicht.

Eine fernere Schwierigkeit liegt in dem Begriffe der „miteinander zusammenhängenden" Eigenschaften. So ist beispielsweise der Dampfdruck des Wassers bei 0° dem des Eises gleich, obwohl beide Zustände unstetig verschieden sind. Die Gleichung aber, welche die Beziehung zwischen dem Dampfdrucke und der Formart darstellt, enthält nicht den Betrag des Dampfdruckes selbst, sondern nur seine Aenderung mit der Temperatur. Diese aber ist an der gleichen Stelle unstetig, wo die anderen Eigenschaften unstetig sind

Für die vorliegende Angelegenheit werden wir das Stetigkeitsgesetz in solcher Gestalt anwenden, daß wir bei stufenweiser Veränderung der Mengenverhältnisse zwischen A und B in solchen Fällen, wo von der einen Stufe zur anderen keine neue Phase erscheint, annehmen, daß innerhalb dieser Stufe keine der veränderlichen Eigenschaften eine unstetige Veränderung erfahren hat. Es besteht allerdings die Möglichkeit, daß innerhalb dieser Stufe an gewisser Stelle eine neue Phase zwar erscheint, an einer etwas späteren Stelle innerhalb der Stufe aber wieder bereits verschwindet, so daß sie übersehen wird, falls man die Zwischenstellen nicht untersucht. Solche Möglichkeiten werden aber um so geringer, je enger man die Stufen wählt und lassen sich praktisch ausschalten.

Die wichtigste praktische Anwendung des Stetigkeitsgesetzes ist die zur Interpolation.

Hat man für eine Anzahl von Werten einer stetig veränderlichen Eigenschaft die zugehörigen Werte einer mit ihr im Zusammenhange stehenden Eigenschaft bestimmt, so kann man die zwischenliegenden entsprechenden Werte so annehmen, daß sie stetig aufeinander folgen. Hiermit sind diese Werte allerdings noch nicht eindeutig bestimmt. Stellt man beispielsweise die beiden Eigenschaften durch horizontale und vertikale Längen dar, so

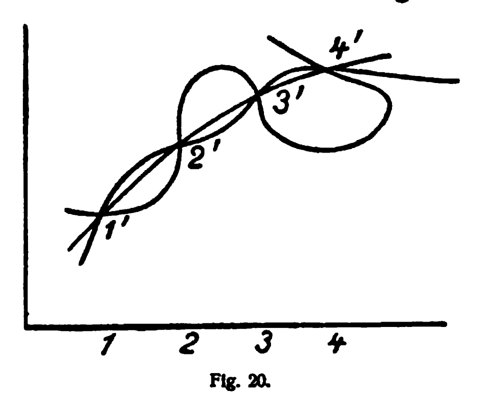


Fig. 20.

mögen sich die mit 1, 1'; 2, 2'; 3, 3' usw. bezeichneten Punkte entsprechen. Durch die Punkte 1', 2', 3' usw. kann man unbegrenzt viele stetige Linien ziehen, von denen einige in Fig. 20 angedeutet sind. Unter diesen gibt es aber eine stetigste, deren Krümmungen geringer sind, als die aller anderen; sie ist in der Figur alsbald erkennbar. Diese Linie erweist sich im allgemeinen als die, welche die fragliche Beziehung tatsächlich darstellt. Daß dies der Fall

ist, kann immer durch Messung zwischenliegender Punkte geprüft werden.

Während man auf solche Weise mit einer Sicherheit, die durch die Messung von zwischenliegenden Punkten beliebig gesteigert werden kann, die Interpolation innerhalb des ganzen, der Messung zugänglichen Gebietes ausführen kann, entstehen sehr bald größere und größere Unsicherheiten, sobald man nach dem Stetigkeitsgesetze

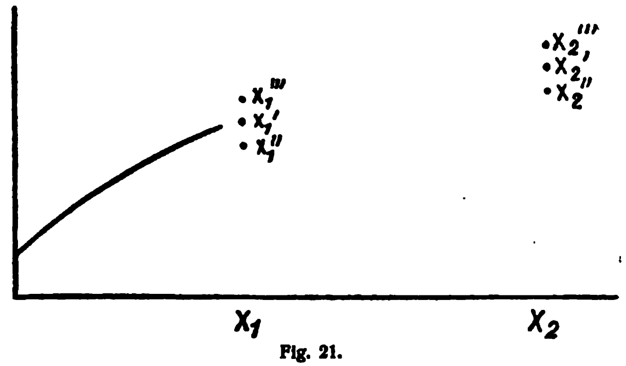


Fig. 21.

die vorliegende Beziehung über das gemessene Gebiet hinaus zu extrapolieren versucht. Ueber die nächstliegenden Punkte kann man allerdings noch mit großer Wahrscheinlichkeit Auskunft erhalten; so ist in Fig. 21 die Annahme, daß zu dem Punkte X_1 der Wert X_1' gehöre, und nicht der Punkt X_1'' oder X_1''' durchaus berechtigt, wenn die ausgezogene Linie gemessene Größe darstellt; für die entsprechenden Punkte X_2 und X_2', bzw. X_2'' und X_2''', die ebensoweit voneinanderliegen, kann man aber einen solchen Schluß nicht mehr

ziehen, weil sie zu weit von dem letzten gemessenen Punkte abliegen. Wir werden daher Extrapolationen im allgemeinen nicht benutzen und in den besonderen Fällen, wo sie vorkommen, sie besonders rechtfertigen müssen. Dies ist z. B. bei der auf Extrapolation beruhenden absoluten Temperatur (S. 68) geschehen.

Bildliche Darstellung. Um die vorzunehmenden Untersuchungen übersichtlich darzustellen, soll die nachfolgende Veranschaulichung eingeführt werden.

Wir tragen die Gesamtzusammensetzung der aus den reinen Stoffen *A* und *B* zusammengesetzten Gebilde auf einer horizontalen Linie ab, indem der Anteil von *A* ab-, der von *B* zunimmt, wenn wir von links nach rechts gehen. Das linke Ende der Linie bedeutet also reines *A*, das rechte reines *B* und die Mitte bedeutet ein Gebilde, das aus gleichen Teilen *A* und *B* besteht. Als „Teile" kann man Gewichtsteile annehmen, doch behalten die Bilder ihre Bedeutung auch für jede andere Art der Mengenbestimmung, z. B. nach Volumen oder nach „Verbindungsgewichten".

Die Bilder sollen zum Ausdrucke bringen, welche Phasen bei den verschiedenen Zusammensetzungen zwischen reinem *A* und reinem *B* bestehen können. Dabei werden feste Phasen durch starke Linien, flüssige durch schwache und gasförmige durch punktierte gekennzeichnet.

Da Druck und Temperatur als konstant angenommen werden, so ist über zwei Freiheiten

verfügt. Nach dem Phasengesetz ist bei zwei Bestandteilen, die wir annehmen, die Summe der Phasen und Freiheiten gleich vier. Somit kann das Gebilde entweder aus einer Phase oder aus zweien bestehen. Drei oder gar vier Phasen sind nur möglich, wenn die Wahl von Druck und Temperatur so getroffen ist, daß sie die bestimmten Werte haben, bei denen gegebene Stoffe in drei oder vier Phasen nebeneinander bestehen können. Bei der allgemeinen Betrachtung, wo keine besonderen Stoffe ins Auge gefaßt sind, können diese Fälle somit fortbleiben. Sie werden

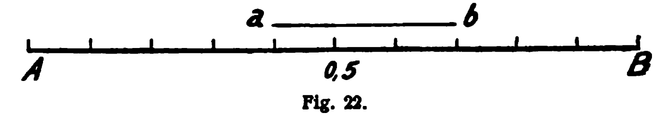


Fig. 22.

sich kennzeichnen, wenn man den Einfluß einer Veränderung von Druck und Temperatur auf die Gebilde untersucht.

Bei einer Phase besteht noch eine Freiheit; wo in den Bildern also eine einzige Linie dargestellt ist, ist eine Phase von veränderlicher Zusammensetzung gekennzeichnet, und ihre Zusammensetzung ist zwischen den Grenzen verschieden, innerhalb deren dieses Einphasengebiet sich erstreckt. In Fig. 22 bedeutet die Linie *ab*, daß es sich um eine Flüssigkeit handelt, deren Zusammensetzung zwischen 0.6 *A* mit 0.4 *B* und 0.3 *A* mit 0.7 *B* verschieden sein kann.

Für jede Stelle, an welcher sich zwei Linien befinden, also zwei Phasen anwesend sind, be-

steht k e i n e Freiheit mehr. Jede der beiden Phasen ist somit von konstanter Zusammensetzung. Da solche Linienpaare sich über ein endliches Gebiet zu erstrecken pflegen, so kommt die Verschiedenheit der Gesamtzusammensetzung, die durch diese Erstreckung dargestellt wird, darin zur Geltung, daß die Mengen wechseln, in denen jede der Phasen anwesend ist. Die E n d e n der Doppellinie kennzeichnen je die Zusammensetzung einer dieser konstanten Phasen.

So bedeutet in Fig. 23 die Doppellinie *ab*,

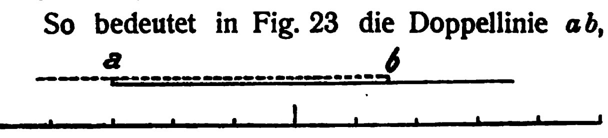


Fig. 23.

daß innerhalb dieses Gebietes eine flüssige Phase mit einer gasförmigen im Gleichgewicht ist. Links, bei vorwiegendem *A*, besteht zunächst eine Gasphase von veränderlicher Zusammensetzung; bei *a* tritt eine flüssige Phase, zunächst in verschwindender Menge auf, und daher ist die Zusammensetzung der Gasphase in *a* durch die Lage dieses Punktes in bekannter Weise festgestellt. Das Auftreten der zweiten Phase bedingt, daß die erste von dort ab eine unveränderliche Zusammensetzung hat; von *a* bis *b* hat also die Gasphase die Zusammensetzung *a*. Bei *b* verschwindet die Gasphase; somit ist die durch die Lage von *b* gekennzeichnete Zusammensetzung die der flüssigen Phase. Diese ist die gleiche über die ganze Doppellinie; folglich ist auch die Zusammensetzung

der Flüssigkeit, die sich bei *a* neben dem Gase ausbildet, durch die Lage von *b* gegeben.

Damit die Linien sich nich nicht gegenseitig zudecken, sind sie neben- statt aufeinander gezeichnet. Daher bedeutet es keine Verschiedenheit, ob die eine Linie oberhalb und die andere unterhalb liegt oder umgekehrt; die beiden Formen sind für unsere Darstellung identisch.

Lösungen aus Phasen gleicher Formart. Wir fassen zunächst die S. 148 bis 253 beschriebenen einfachen Lösungsvorgänge in der neuen Darstellung zusammen. In erster Linie werden die Lösungen betrachtet, die aus zwei Bestandteilen gleicher Formart gebildet werden.

Zur Abkürzung sind hier und in der Folge mit *g* Gase, mit *f* Flüssigkeiten und mit *s* feste (solide) Phasen bezeichnet.

Fig. 24, I, II und III stellt das Verhalten zweier Gase dar. Entweder bilden sie in allen Verhältnissen Lösungen, und das entsprechende Bild ist daher eine stetige gestrichelte Linie (I). Oder die Temperatur liegt zwar über dem Siedepunkte der beiden Bestandteile, aber unterhalb des Siedepunktes einer Reihe von Lösungen. Dann wird (II) beim Zusatz von *B* zum Gase *A* sich zunächst eine gasförmige Lösung bilden, deren Zusammensetzung sich bis zu einem bestimmten Punkte ändert, wo sich eine flüssige Phase abscheidet, deren Siedepunkt die Temperatur des

Experiments ist. Die Zusammensetzung der Gasphase wird durch den Punkt *a*, die der flüssigen durch den Punkt *b* dargestellt. Zwischen *a* und *b* vermehrt sich die flüssige Phase auf Kosten der gasförmigen und bei *b* ist die letztere ganz verschwunden. Zwischen *b* und *c* besteht nur eine flüssige Phase von wechselnder Zusammensetzung, deren Siedepunkte alle oberhalb der Versuchstemperatur liegen. Bei *c* wird wieder der Siedepunkt für eine andere flüssige Lösung erreicht, deren Zusammensetzung durch *c* angegeben ist,

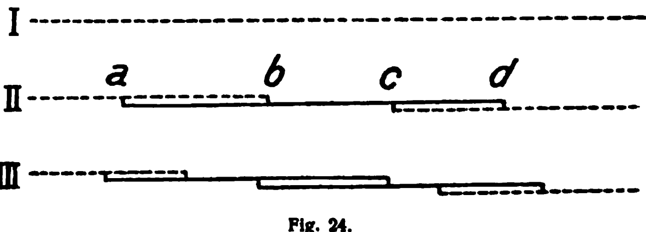


Fig. 24.

während die Zusammensetzung des Dampfes durch *d* bestimmt ist. Bei *d* ist die neue flüssige Phase wieder verschwunden und bis zu reinem *B* bestehen gasförmige Lösungen von wechselnder Zusammensetzung.

Der dritte Fall III ist noch verwickelter. Er entsteht, wenn das flüssige Gebiet in der Mitte des Bildes nicht stetig verläuft, sondern darin eine Scheidung der Lösung in zwei flüssige Phasen stattfindet. Wenn auch die Bedingungen, unter denen ein solcher Fall eintreten kann, nicht eben häufig zusammentreffen mögen, so ist doch der

Vollständigkeit wegen auch auf diesen Fall Rücksicht zu nehmen.

Hiermit sind formal die möglichen Mannigfaltigkeiten erschöpft, die eintreten können, wenn man annimmt, daß in den Siedelinien der binären Lösungen keine Wendepunkte vorkommen. Ob ein derartiges Vorkommen, das mit Sicherheit bisher noch nicht beobachtet worden ist, wirklich ausgeschlossen werden muß oder darf, kann hier nicht entschieden werden. Die späteren Darlegungen gelten daher unter der eben ausgesprochenen Voraussetzung und Sache der künftigen Wissenschaft würde es gegebenenfalls sein, die Folgen zu untersuchen, welche eintreten, wenn experimentell die Unrichtigkeit jener Voraussetzung nachgewiesen werden würde.

Bei zwei Flüssigkeiten sind vier verschiedene Phasenbilder möglich, die in Fig. 25 veranschaulicht sind. Zunächst können sich beide Flüssigkeiten in allen Verhältnissen gegenseitig auflösen; dann wird das Phasenbild wie bei Gasen durch eine einfache Linie dargestellt, Fig. 25, I. oder die Flüssigkeiten lösen sich nur teilweise. Dann werden an beiden Enden des Phasenbildes einfache Linien vorhanden sein, welche die möglichen Lösungen veränderlicher Zusammensetzung darstellen. Beiderseits wird dann der Punkt der Sättigung erreicht; zwischen diesen beiden Punkten erstreckt sich dann eine Doppellinie, zum Zeichen, daß zwei flüssige Phasen von konstanter Zusammensetzung in wechselnden Mengenver-

hältnissen miteinander im Gleichgewicht sind. Fig. 25, II. Als Grenzfall ist noch in Betracht zu ziehen, daß die beiden Flüssigkeiten ineinander überhaupt nicht meßbar löslich sind. Dann erstreckt sich die Doppellinie beiderseits bis an das Ende, wie dies in II[a] dargestellt ist. Grundsätzlich ist dieser Fall von dem allgemeineren II indessen nicht als verschieden anzusehen.

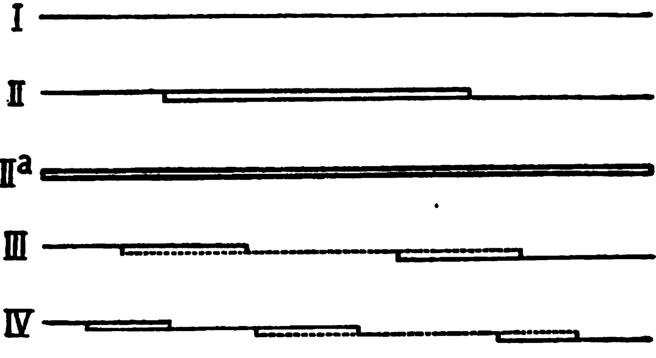


Fig. 25.

Im dritten Falle schaltet sich zwischen die flüssigen Lösungen eine gasförmige ein, Fig. 25, III. Ein solcher Fall ist natürlich nur dann zu erwarten, wenn die Flüssigkeiten ihren Siedepunkten nahe sind und ein Teil der möglichen Lösungen Siedepunkte hat, die oberhalb der Versuchstemperatur liegen, Es wird dann bei einem bestimmten Mengenverhältnis der beiden Stoffe sich Dampf zu bilden anfangen, durch dessen Entweichen der Rückstand soweit schwerer flüchtig wird, daß er eben zu sieden aufhört. Somit be-

ginnt ein Zweiphasengebiet von Dampf neben Flüssigkeit; beide Phasen haben konstante Zusammensetzung. Schließlich wird eine Zusammensetzung des Gesamtgebildes erreicht, die gleich der Zusammensetzung des Dampfes ist, hier verschwindet deshalb die flüssige Phase. Die Dampfphase kann nun wieder wechselnde Zusammensetzung annehmen, bis eine flüssige Phase sich auszuscheiden beginnt und die ebenbeschriebenen Erscheinungen sich in umgekehrter Reihenfolge wiederholen.

Der vierte Fall, IV, stellt sich endlich als eine Vereinigung der beiden Fälle II und III dar und bedarf weiter keiner eingehenderen Beschreibung.

Zwei feste Stoffe geben nicht weniger als zehn verschiedene Phasenbilder. Solange nicht Phasen anderer Formart auftreten, besteht unter der mehrfach erwähnten Voraussetzung, daß feste Lösungen nicht in Betracht kommen, allerdings nur ein einziges Bild, Fig. 26 I, welches darstellt, daß im ganzen Gebiete beide feste Phasen neben einander bestehen, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Tritt aber zwischen den Endgliedern noch Flüssigkeit und Dampf oder gar beides auf, so entwickelt sich eine entsprechende Mannigfaltigkeit. Zunächst nehmen wir an, daß beide festen Stoffe verdampfen, ohne vorher zu schmelzen. Liegt die Temperatur zwar unter dem Siedepunkte beider Stoffe (was vorausgesetzt werden muß, da diese als fest angenommen sind), ist aber die Summe beider Dampfdrucke bei der

Versuchstemperatur größer, als der konstante Druck, unter dem die Versuche angestellt werden, so wird ein Zusatz von etwa *B* zu *A* alsbald eine

I

II

III

IV

V

VI

VII

VIII

IX

X

Fig. 26.

Dampfphase entstehen lassen, welche alles *B* und so viel *A* enthält, als dessen Dampfdrucke entspricht. Es liegt also neben festem *A* eine gasförmige Lösung von *A* und *B* vor. Weiterer Zusatz von *B* vermehrt die Dampfphase. während

Zusammensetzung die gleiche bleibt, d. h. es verdampft eine der Menge von *B* proportionale Menge von *A*. Dies geht so weit, bis alles *A* verdampft ist. Von da ab ändert sich die Zusammensetzung der Gaslösung, bis wieder *B* im Ueberschusse ist und als feste Phase neben dem Dampfe bestehen bleibt. Von hier ab ist der Dampf wieder konstant zusammengesetzt, wird aber im Verhältnis zu *B* immer weniger, bis einschließlich am Ende freies *B* vorliegt. Die Gesamtheit dieser Erscheinungen ist in II dargestellt.

Genau das entsprechende Bild erhält man, wenn statt der Gasphase eine flüssige erscheint. Die Bedingung dafür ist entsprechend, daß die Temperatur unterhalb der Schmelztemperaturen der Bestandteile, aber oberhalb des eutektischen Punktes liegt. Dann bewirkt der erste Zusatz von *B* zu festem *A* die Bildung einer gesättigten flüssigen Lösung neben überschüssigem *A*, und weitere Zusätze vermehren diesen flüssigen Anteil unter Verminderung des festen. Schließlich ist das feste *A* verschwunden und die flüssige Phase beginnt ihre Zusammensetzung zu ändern, bis sie inbezug auf festes *B* gesättigt ist und dieses als feste Phase neben der konstant bleibenden Lösung auftritt. Von da ab nimmt die flüssige Phase ab, die feste zu, bis man schließlich bei reinem festem *B* anlangt. Das entsprechende Bild V unterscheidet sich demgemäß von II nur darin, daß an Stelle der gestrichelten Gaslinie

die zusammenhängende Flüssigkeitslinie gezeichnet ist.

An diese beiden einfache Formen schließt sich noch eine weitere Mannigfaltigkeit, indem an Stelle der einheitlichen Gaslinie zwischen den Zweiphasengebieten, die in II besteht, die verwickelteren *gg*-Linien erscheinen können, welche Fig. 24 II und III gezeichnet sind. Dies ergibt Fig. 26 III, und IV. Ebenso können an Stelle der einfachen Flüssigkeitslinie in V die verwickelteren Linien II bis IV aus Fig. 25 auftreten, wie dies in Fig, 26, VI bis VIII dargestellt ist.

Endlich ist es noch möglich, daß an der einen Seite des Bildes Dampf, an der anderen Flüssigkeit neben der festen Phase anwesend ist. Dies ergibt die Fälle IX und X.

Man erhält mit anderen Worten die Bilder II bis IV, wenn man die *gg*-Bilder der Fig. 24 an beiden Enden mit einem kurzen dicken Strich versieht, entsprechend der Annahme, daß dort neben dem Gase noch eine feste Phase erscheint. Ebenso erhält man V bis VIII durch das entsprechende Verfahren mit den ff-Bildern, Fig. 25. Die beiden letzten Bilder, IX und X endlich entstehen aus den alsbald zu beschreibenden Bildern für *g f*, Fig. 27 in gleicher Weise. Diese Betrachtungsweise gibt uns gleichzeitig die Sicherheit, daß wir keinen Fall übersehen haben.

Lösungen aus ungleichen Formarten. Neben den drei Fällen *g g*, *ff* und *s s*, wo Bestandteile gleicher Formart zu Lösungen zusammentreten,

haben wir drei Fälle *g f*, *g s* und *f s*, wo Lösungen sich aus Bestandteilen ungleicher Formart bilden. In diesen letzteren Fällen fehlt natürlich die Symmetrie, die den früheren eigen ist.

Ein Gas und eine Flüssigkeit geben zunächst an der Gasseite gasförmige Lösungen bis zu dem Punkte, wo der Dampfdruck der Flüssigkeit erreicht ist. Von da ab tritt als zweite Phase gasgesättigte Flüssigkeit auf, welche auf Kosten der ersten zunimmt, bis schließlich alles Gas verschwunden ist. Das Ende der Reihe wird von

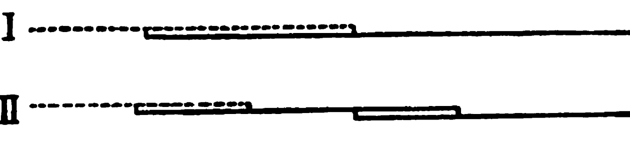


Fig. 27.

flüssigen Lösungen veränderlicher Zusammensetzung bis zu reinem *B* gebildet. Dieser einfachste Fall ist in Fig. 27, I, dargestellt.

Der zweite, verwickeltere Fall beginnt zunächst in ganz derselben Weise. Innerhalb des Flüssigkeitsgebietes tritt aber noch die Bildung zweier flüssigen Phasen ein. Es findet mit anderen Worten eine Zusammensetzung der Fig. 27 I mit Fig. 25 II statt.

Reagiert ein Gas mit einem festen Stoffe, so haben wir zunächst den einfachsten Fall Fig. 28 I, wonach der feste Stoff im Gase verdampft, bis sein Dampfdruck bei der Versuchstemperatur erreicht ist; darüber hinaus besteht

dann die feste Phase neben der gasförmigen bis an das Ende, weil feste Stoffe mit Gasen keine Lösungen bilden.

Dies einfache Bild kann sich in mannigfaltiger Weise komplizieren. Es kann Flüssigkeit vor der Sättigung des Gases auftreten: II; diese Flüssigkeit kann noch vorher zwei Phasen bilden: III.

I

II

III

IV

V

Fig. 28.

Oder sie geht in eine Gasphase über, bevor die feste erscheint: IV, oder es schaltet sich auch hier noch eine Zweiflüssigkeitsphase dazwischen. Damit sind die Möglichkeiten erschöpft.

Ziemlich ähnlich sind die Mannigfaltigkeiten, die sich zwischen einem flüssigen und einem festen Stoffe entwickeln können. Fig. 29 stellt die entsprechenden Phasenbilder dar. Durch den Umstand, daß bei Flüssigkeiten zwei Phasen möglich sind, bei Gasen aber nicht, wird hier ein Fall mehr gebildet, so daß im ganzen sechs verschiedene Erscheinungen zustande kommen

können, deren wörtliche Beschreibung nicht erforderlich ist, da wesentlich neue Verhältnisse nicht vorhanden sind.

Wirft man einen zusammenfassenden Blick auf die soeben beschriebenen 30 Fälle, so erkennt man alsbald, daß die charakteristischen Bilder

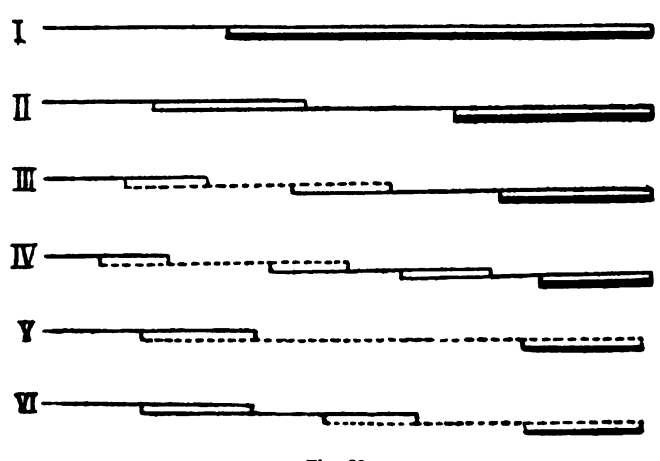


Fig. 29.

entstehen, wenn ein fester Stoff bei der Lösung beteiligt ist. In diesem Falle nämlich geht das Zweiphasengebiet regelmäßig bis an das Ende des Bildes an der Seite, die den festen Stoff darstellt. Im Falle *s s*, wo zwei feste Stoffe vorliegen, haben wir daher auch Doppellinien an beiden Enden. Dies ist natürlich der Ausdruck der allgemeinen Annahme, daß feste Stoffe keine Lösungen bilden, denn Fig. 25, II^a, wo die gleiche Annahme gemacht worden war, zeigt demgemäß

gleichfalls die Doppellinie bis zu den Enden gehend.

Im übrigen sind die Mannigfaltigkeiten bei Gasen am geringsten, sie wachsen bei den Flüssigkeiten und sind am größten bei festen Stoffen.

Die Temperaturaxe. Die vorangegangenen Betrachtungen werden in mancher Beziehung zusammenhängender und übersichtlicher, wenn die bisherige Beschränkung auf eine einzige Temperatur aufgegeben wird. Da sowohl Temperatur wie Druck als konstant angesehen worden waren, so muß man sich vorher entscheiden, welche von den beiden möglichen Freiheiten man annehmen will. Nun hat der Druck auf Gase einen erheblichen, auf flüssige und feste Stoffe dagegen nur einen sehr geringen Einfluß, und daher würde bezüglich der letzteren die Freiheit des Druckes keine wesentlichen Verschiebungen der Verhältnisse ergeben. Dagegen ist der Einfluß der Temperatur bei allen drei Formarten sehr ausgesprochen vorhanden und wir erhalten ein viel vollständigeres Bild, wenn wir die Temperatur variieren. Die Darstellung der gesamten Mannigfaltigkeit bei Veränderung des Druckes und der Temperatur (neben der Veränderung des Mengenverhältnisses) würde eine Darstellung in drei Veränderlichen, also eine räumliche erfordern, von der wegen der äußeren Schwierigkeiten abgesehen werden soll, wenn sie auch tatsächlich die vollkommenste ist.

Wir erhalten demnach wie früher die Darstellung der Zusammensetzung innerhalb einer

Horizontalen, die der Einheit gleich gemacht ist, bei, und erstrecken senkrecht dazu die Zählung der Temperatur. Jeder Punkt unseres bisherigen Phasenbildes verwandelt sich dann in eine Linie, jede Linie in eine Fläche. Da bei wechselnder Temperatur ein bestimmter Punkt, wo eine neue Phase auftritt, nicht bei derselben Zusammensetzung liegen bleibt, so werden die Linien im allgemeinen irgendwie gekrümmt verlaufen. Sie werden stetig sein, solange es sich um stetige Aenderungen des Gebildes handelt, und unstetig bei unstetigen Aenderungen.

Die Flächen, welche durch solche Linien begrenzt sind, sind von zweierlei Art, entsprechend den zwei Arten Linien: einfachen und doppelten. Aus den einfachen Linien entwickeln sich die Einphasenflächen, aus den doppelten die Zweiphasenflächen. Ebenso, wie die Doppellinien dadurch entstanden, daß die angrenzenden Phasen sich aneinander vorbei erstreckten, so ergeben sich die Zweiphasenflächen als Ueberlagerungen der beiden angrenzenden Einphasenflächen.

Horizontale Linien, die durch ein derartiges Bild gelegt werden, ergeben Phasenbilder von der bisher benutzten Art, die für eine bestimmte Temperatur (und den für das ganze Bild angenommenen Druck) gelten. Senkrechte Linien stellen die Zustände eines Gebildes von konstanter Zusammensetzung und konstantem Druck bei wechselnder Temperatur dar, entsprechen also unseren

gewöhnlichen Experimenten in offenen Gefäßen über der Lampe, wo zwar die Temperatur gewechselt wird, der Druck und die Zusammensetzung aber dieselben bleiben.

Da bei hoher Temperatur alle Stoffe in den Gaszustand übergehen, und bei tiefer in den festen, so werden unsere Bilder im allgemeinen im oberen Teil die Gaszustände, im unteren die festen enthalten, während die flüssigen Zustände dazwischen dargestellt werden. Jede Linie, die einen Gaszustand von einem flüssigen trennt, ist eine Siedelinie, denn sie stellt die Temperaturen dar, bei welchen die entsprechenden Gebilde ins Sieden übergehen. Jede Linie, die ein festes Gebiet von einem flüssigen trennt, ist eine Schmelzlinie, denn sie stellt die Temperaturen dar, bei welchen die flüssige und die feste Phase nebeneinander bestehen können. Die verhältnismäßig seltenen Linien endlich, welche Gase von festen Stoffen trennen, und die deshalb den Uebergang der letzteren in Gasform oder umgekehrt darstellen, sollen Sublimationslinien heißen, da man unter Sublimation die Vergasung fester Stoffe ohne Auftreten einer flüssigen Phase versteht. Da der Schmelzpunkt sehr wenig durch den Druck geändert wird, der Siede- und Sublimationspunkt aber sehr stark, so kann man durch Verminderung des Druckes allgemein den Punkt der Vergasung dem Schmelzpunkt nähern und gegebenenfalls unter ihn legen. Bei niedrigem Drucke werden also die Sublimationserscheinungen häu-

figer sein, als bei hohem. Beim Atmosphärendruck sind sie bereits verhältnismäßig selten.

Die Siedelinien. Bereits an früherer Stelle (S. 205) ist der allgemeine Verlauf der Siedelinien bei binären Lösungen dargestellt worden. Wir

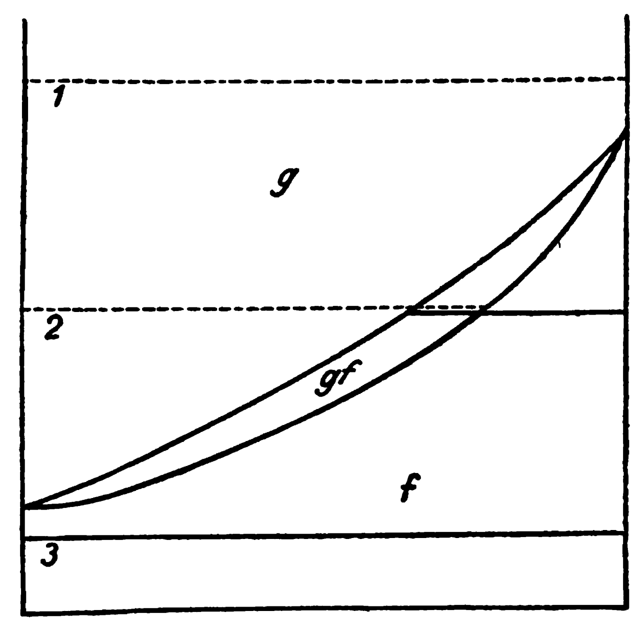


Fig. 30.

betrachten die drei Typen bezüglich ihrer möglichen Phasenbilder bei konstanter Temperatur oder ihrer isothernen Phasenbilder.

Die Siedelinie ohne ausgezeichneten Punkt ist, wie alle derartigen Linien, eine doppelte, indem der eine Zug sich auf die Zusammensetzung

der flüssigen, der andere auf die der festen Phase bezieht, Fig. 30. Zwischen beiden Linien liegen die Zweiphasengebiete *gf*. Somit teilt die Doppellinie das ganze Bild in das obere Gasgebiet *g*, das untere

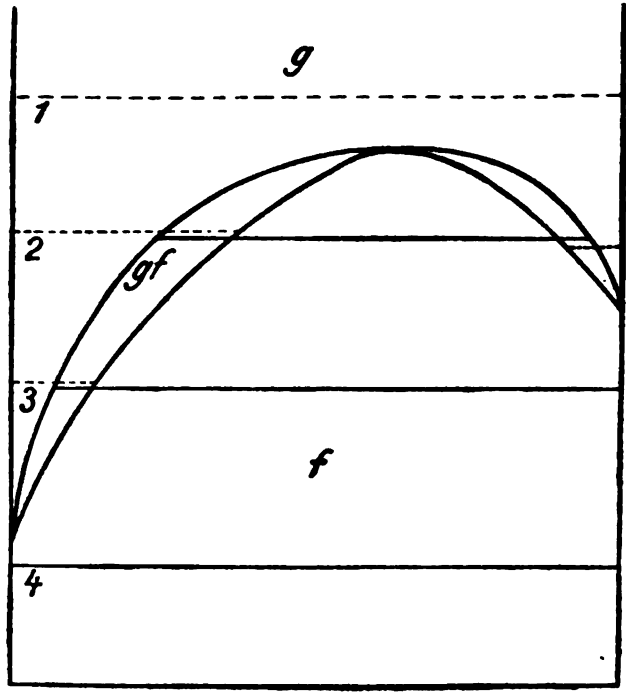


Fig. 31.

Flüssigkeitsgebiet *f* und beide überlagern sich zwischen den Doppellinien zum Zweiphasengebiete *gf*. Hier und in der Folge sind die Gebiete mit den bekannten Buchstaben bezeichnet; wir haben oben *g*, unten *f* und dazwischen *gf*.

Legt man Horizontalen in verschiedenen Höhen durch, so verläuft 1 einheitlich, da sie ganz im Gasgebiete liegt. Dagegen durchschneidet 2 die drei Gebiete und ergibt somit das Phasenbild *gf* I. Im Gebiete *f* haben wir endlich wieder das einheitliche Flüssigkeitsbild *ff* I.

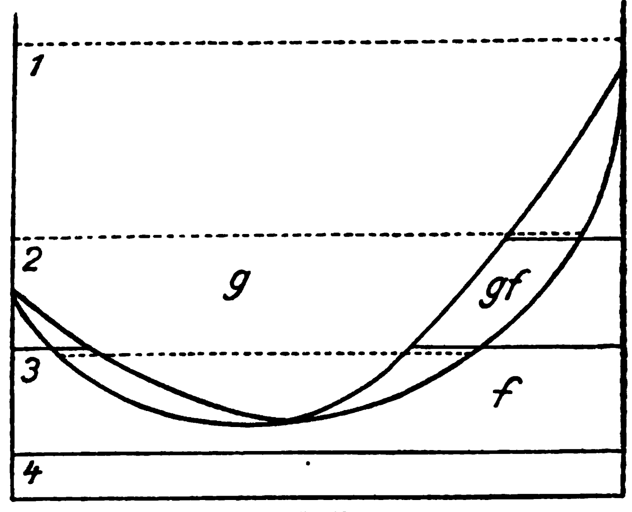


Fig. 32.

Die Siedelinie mit einem Maximum, Fig. 31, ergibt wiederum oben die Gaslinie. Dann haben wir 2, wo zwischen zwei Gasen Flüssigkeit auftritt, mit Zweiphasengebieten an beiden Grenzen. Dies ist das Phasenbild *gg* II. Der Schnitt 3 ergibt das, wie das Bild *gf* und 4 die einfache Flüssigkeitslinie.

Die Siedelinie mit einem Minimum, Fig. 32, ergibt an charakteristischen Schnitten zunächst 1

entsprechend *gf* I, sodann 2, welcher das Phasenbild *ff* III darstellt.

Hiermit sind alle Fälle erschöpft, in denen Gase mit e i n f a c h e n flüssigen Phasen vorkommen.

Zwei flüssige Phasen. Die Ausbildung flüssiger Doppelphasen ergibt sich durch die Ueber-

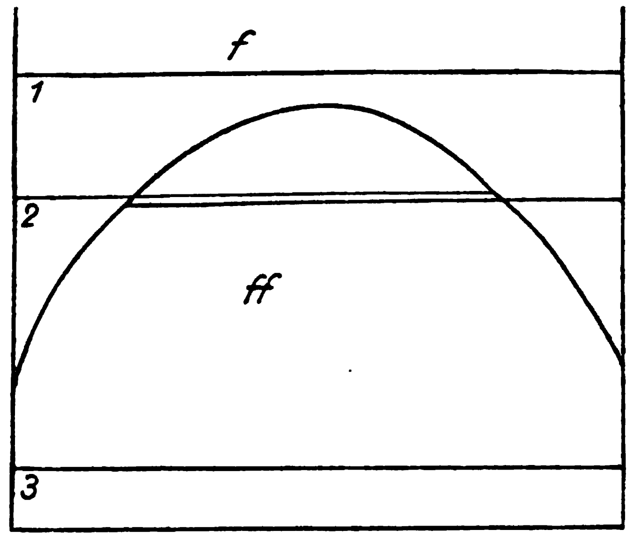


Fig. 33.

einanderlagerung zweier flüssigen Lösungen, die eine mit vorwiegendem *A* und die andere mit vorwiegendem *B*. Das Zweiphasengebiet erstreckt sich daher als ein im wesentlichen senkrechtes Band inmitten des Bildes, welches bei höheren oder auch, wenn auch seltener, bei tieferen Temperaturen durch einen kritischen Punkt abgeschlossen sein kann. Fig. 33 stellt den ersteren

Fall dar. Oberhalb des Bandes haben wir in 1 wieder eine stetige Flüssigkeitslinie, während 2 das Phasenbild *ff* II ergibt. Wenn bei tieferen Temperaturen die Löslichkeit immer geringer wird, so dehnt sich das Band bis zu den seitlichen Begrenzungen aus und es entsteht in 3 die Doppellinie des unlöslichen Flüssigkeitspaares, *FF* IIa.

Hiermit sind die Gebilde aus flüssigen Phasen allein erschöpft, denn wenn man einen unteren Schluß des Bandes annimmt, so erhält man die gleichen Phasenbilder, nur in umgekehrter Ordnung.

Eine Gasphase und zwei flüssige Phasen. Phasenbilder, welche diese Mannigfaltigkeit enthalten, kommen dadurch zustande, daß sowohl die Bänder der Siedelinien wie auch die Gebiete zweier flüssigen Phasen nebeneinander auf gleicher Höhe, d. h. bei gleicher Temperatur erscheinen. Es sind daher alle drei Formen der Siedelinien mit einem solchen Zweiflüssigkeitsgebiete zu verbinden, wobei es keinen erheblichen Unterschied macht, ob sich diese Formen durchschneiden oder nicht. Denn durch Aenderung des Druckes kann man die Siedelinie stark verschieben, während die Flüssigkeitslinie sich praktisch nicht ändert. Man hat es also in der Gewalt, die beiden Gebiete übereinander oder auseinander fallen zu lassen. Hieraus ergibt sich der Schluß, daß man solche Zusammenstellungen, welche beim Durchschneiden Widersprüche ergeben würden, auch nicht nahe nebeneinander zu erwarten hat und sie als phy-

sisch unmöglich von der weiteren Betrachtung ausschließen darf.

Zunächst haben wir die Zusammenstellung der aufsteigenden Siedelinie mit einem Zweiflüssigkeitsgebiete, Fig. 34. Es ist hier nur der charak-

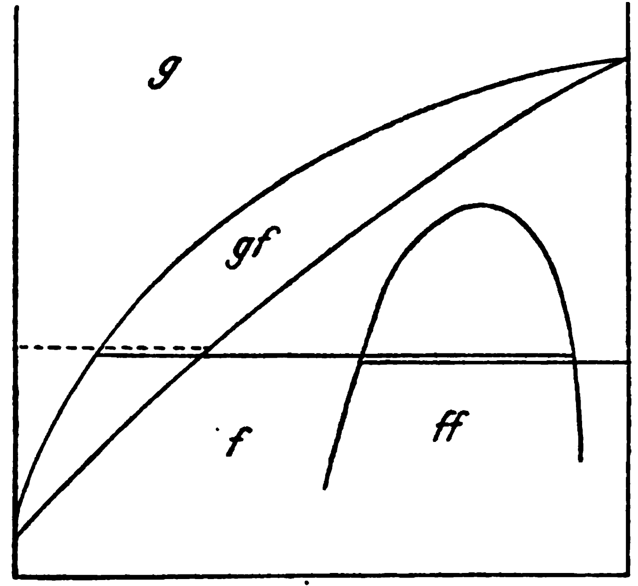


Fig. 34.

teristische Durchschnitt gezeichnet worden, nämlich der, welcher verschieden von den bisherigen Phasenbildern ist. Man erkennt den Fall *gf* II. Alle anderen Durchschnitte ergeben bereits bekannte Fälle, und brauchen daher nicht erörtert zu werden.

Tritt eine nach unten konvexe Siedelinie mit einem Zweiflüssigkeitsgebiete, wie in Fig. 35 an-

gedeutet, zusammen, so ergibt sich kein neues Phasenbild, gleichgültig, ob beide Gebiete gegen-

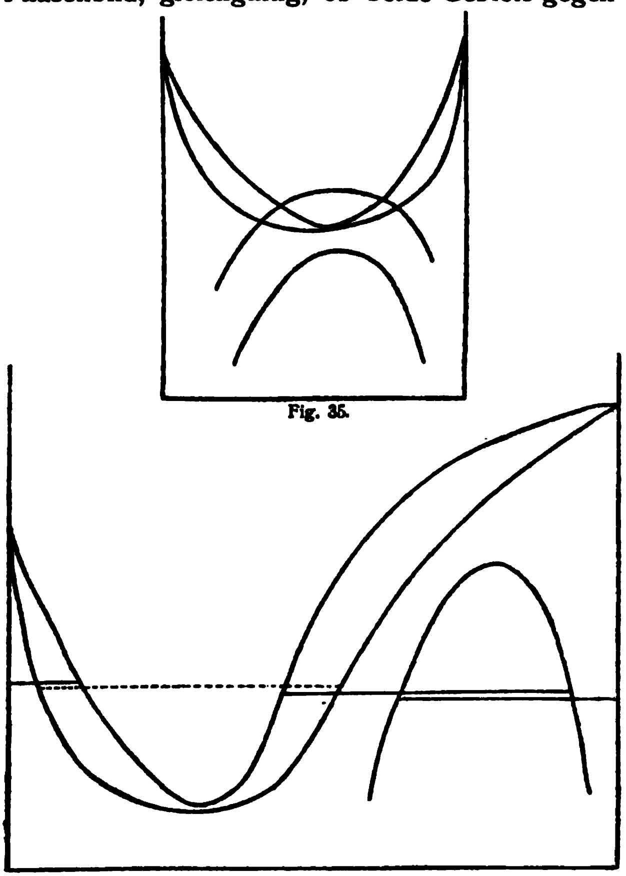


Fig. 35.

Fig. 36.

seitig durchschneiden oder nicht. Dagegen ergibt der in Fig. 36 dargestellte besondere Fall ein neues Phasenbild, nämlich *ff* IV.

Die weitere Möglichkeit ist in Fig. 37 dargestellt. Man könnte an eine Form wie Fig. 37

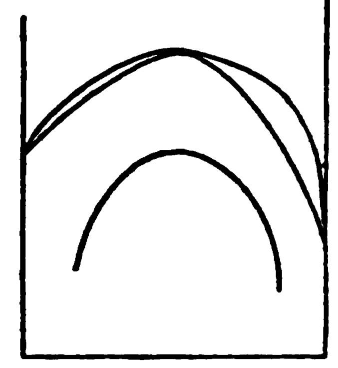


Fig. 37.

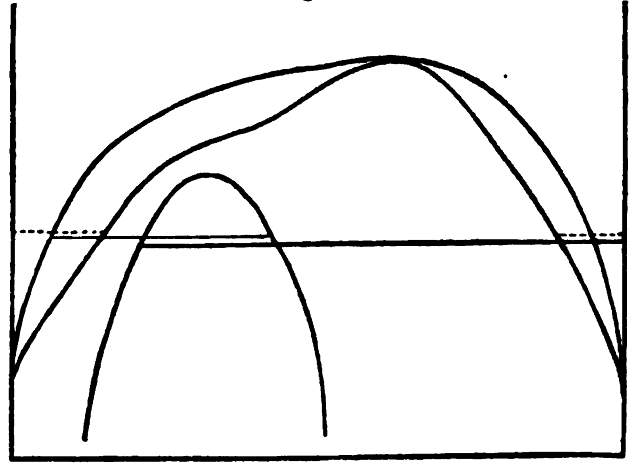


Fig. 38.

denken, doch ergibt sich aus den früheren Betrachtungen (S. 228) über die möglichen Gestalten der unterbrochenen Siedelinie, daß eine solche

Verbindung der Gebiete nicht zu erwarten ist (da eine entsprechende Durchdringung unmöglich ist), wohl aber die in Fig. 38 dargestellte. Der charakteristische Durchschnitt ist übrigens in beiden Fällen der gleiche, wie eine eingehendere Betrachtung alsbald lehrt.

Die Schmelzlinie. Der allgemeine Verlauf der regelmäßigen Schmelzlinie ist bereits (S. 239) beschrieben worden; er tritt stets ein, wenn die beiden beteiligten Stoffe sich im flüssigen Zustande nach allen Verhältnissen lösen und im festen gar nicht. Sie setzt sich aus zwei nach der Mitte absteigenden, nahezu geraden Zweigen zusammen, welche sich in einem tiefsten Punkte, der eutektischen Temperatur, schneiden, Fig. 39.

Da nach Analogie der Siedelinie auch hier eine Doppellinie zu erwarten ist, so muß gefragt werden, wo der andere Zug derselben liegt. Die bisher allein betrachtete Linie bezieht sich auf die Zusammensetzung der flüssigen Phase, es ist also noch die der festen zum Ausdrucke zu bringen. Nun besteht die feste Phase auf der einen Seite des Bildes aus reinem festem *A*, auf der anderen Seite aus ebensolchem *B*; somit wird der zweite Zug von den beiden Senkrechten gebildet, welche das Bild rechts und links begrenzen; sie senken sich von den Schmelzpunkten der beiden reinen Stoffe abwärts bis zur eutektischen Temperatur.

Die linke Grenzgerade bezieht sich auf das linke Stück der Schmelzlinie, die rechte auf das

rechte Stück; beim eutektischen Punkte können beide feste Stoffe mit der Schmelze oder flüssigen Lösung im Gleichgewichte sein.

Wir haben also insgesamt ein Bild ähnlich der Siedelinie Fig. 32, S. 299, nur mit dem Unter-

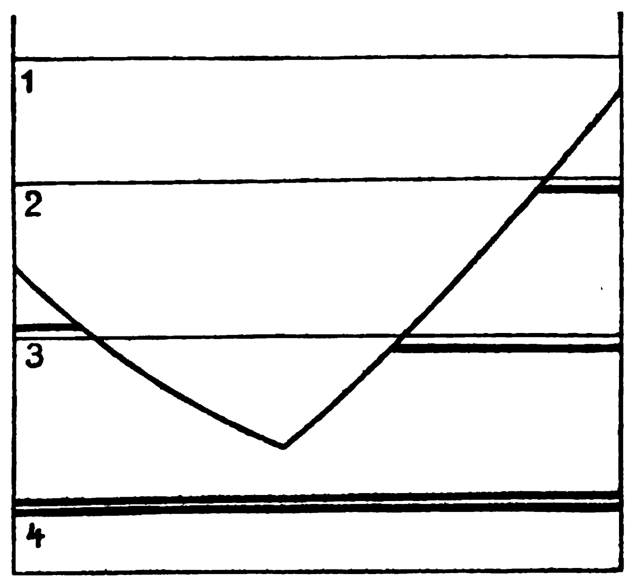


Fig. 39.

schiede, daß der eine Zug der Doppellinie beiderseits ganz am Rande liegt und aus zwei getrennten Stücken besteht.

Legen wir durch das Bild in verschiedener Höhe horizontale Isothermen, so erhalten wir zuerst die einfache Flüssigkeitslinie 1. Bei 2 erscheint das Phasenbild *fs*, bei 3 *sfs* und unten zuletzt, nachdem die Temperatur unter den eutek-

tischen Punkt erniedrigt worden ist, *ss*. Wie nach der eben gegebenen Beschreibung unmittelbar einleuchtet, sind die Gleichgewichte mit festen Phasen alle dadurch gekennzeichnet, daß die Zweiphasengebiete links und rechts bis an den Rand gehen, während Flüssigkeiten und Gase im allgemeinen am Rande veränderliche Lösungen, also Einphasengebiete haben.

Da es einen anderen Typus der Schmelzlinie nicht gibt, so sind hiermit alle Möglichkeiten für die Gleichgewichte fester Phasen mit einfachen flüssigen Phasen erschöpft. Die verwickelteren Fälle, in denen zwei flüssige Phasen auftreten, werden alsbald erörtert werden.

Die Sublimationslinie. Da feste Stoffe Gase ebensowenig wie Flüssigkeiten aufzulösen pflegen, so ist für die Sublimationslinie zweier fester Stoffe ein ganz ähnliches Bild zu erwarten, wie für die Schmelzlinie. Nur sind die Verhältnisse noch einfacher, da die Einfachheit der Gasgesetze sich geltend macht.

Für jeden festen Stoff A wird es eine bestimmte Temperatur geben, wo sein Dampfdruck gleich dem konstanten Versuchsdrucke ist; wir können diese Temperatur gleichfalls seinen Siedepunkt nennen. Setzt man zu A etwas B, so wird dieses verdampfen und einen Teil des Druckes in der Gasphase übernehmen. Somit ist der Teildruck von A vermindert und man muß die Temperatur erniedrigen, damit der gemeinsame Dampf-

druck gleich dem Versuchsdrucke ist. Je mehr *B* anwesend ist, um so kleiner wird der Teildruck von *A*, um so niedriger also seine Siedetemperatur. Dies geht so weit, als *B* noch vollständig verdampfen kann. Schließlich wird eine Temperatur erreicht, bei welcher die Summe der Dampfdrucke der beiden festen Stoffe gleich dem konstanten Versuchsdrucke geworden ist. Bei dieser Temperatur können beide festen Stoffe neben der gasförmigen Lösung ihrer Dämpfe bestehen; es ist gleichzeitig die niedrigste Temperatur, bei welcher in dem Gebilde eine Gasphase existieren kann. Wie man sieht, ist diese Temperatur völlig vergleichbar der eutektischen, denn ganz dieselben Betrachtungen gelten, wenn man die Untersuchung von der Seite des reinen *B* beginnt.

Somit ist auch die Darstellung dieser Verhältnisse ganz übereinstimmend mit der der Schmelzlinie. In Fig. 17, S. 237 sind *a* und *b* die Siedepunkte der beiden festen Stoffe, *e* der „eutektische Siedepunkt“. Der zweite Linienzug geht wie im vorigen Falle die beiden äußersten Seiten entlang. Demgemäß erhalten wir aus Fig. 39 auch durchaus entsprechende Phasenbilder: 1 ist *gg* I, 2 ist *gs*, 3 ist *sgs* und 4 endlich *ss*. Ueberall ist nur die Gaslinie an die Stelle der Flüssigkeitslinie getreten. Auch die Eigentümlichkeit, daß die Zweiphasengebiete sich beiderseits bis an den Rand der Bilder erstrecken, findet sich allgemein wieder.

Verwickeltere Fälle. Hieraus ergibt sich alsbald allgemein, in welcher Weise das Hinzutreten fester Phasen auf die früher aufgefundene Mannigfaltigkeit der flüssigen und gasförmigen Gebilde wirken wird. Die festen Phasen treten immer an beiden Seiten von außerhalb ein. Man wird also nur die früheren Bilder erstens auf der rechten, zweitens auf der linken und drittens auf beiden Seiten mit einer hineinragenden festen Phase zu versehen haben, um alle Möglichkeiten zu erschöpfen. Auf die teilweise sehr verwickelten Bilder, welche durch die Durchdringung der verschiedenen Phasengebiete bei verschiedenen Temperaturen entstehen, brauchen wir uns für den vorliegenden Zweck gar nicht einzulassen, denn diese Durchdringung ergeben für die isothermen Phasenbilder nur Vereinfachungen, nie Verwickelungen den Bildern gegenüber, welche unter der Annahme des Getrenntbleibens der Gebiete sich herausgestellt hatten.

Wendet man die oben gegebene Regel auf die verschiedenen Phasenbilder an, so ergeben die symmetrischen unter ihnen, d. h. die, bei welchen die beiden reinen Stoffe gleiche Formart haben, sachlich gleiche Bilder, ob die feste Phase rechts oder links ins Bild tritt. Sind beide Formarten aber verschieden, so werden auch verschieschiedene Bilder erhalten, so daß z. B. aus den zwei Bildern für *fs* deren vier durch Zutritt einer festen Phase entstehen.

Führt man alle diese Kombinationen durch, so ergibt sich, daß alle die früher nach anderen

Gesichtspunkten gesammelten Bilder wieder auftreten. Das methodische Verfahren, eine Mannigfaltigkeit zu erschöpfen, welches darin liegt, daß man sie nach verschiedenen Gesichtspunkten ordnet und absucht und die unabhängig gefundenen Ergebnisse dann vergleicht, ist von großer Bedeutung. Es stellt das einzige Mittel dar, um einige Sicherheit darüber zu erlangen, daß man nicht irgendwelche mögliche Gruppen übersehen hat.

Auftreten chemischer Verbindungen. Nach diesen Vorbereitungen sind wir in den Stand gesetzt, die Frage zu entscheiden, ob beim Zusammenbringen zweier reiner Stoffe sich außer etwaigen Lösungen noch eine chemische Verbindung bildet. Das Kennzeichen einer Verbindung wird in diesem Sinne sein, daß man beim Zusammenbringen von A und B in allen Verhältnissen Phasenbilder erhält, welche verschieden von allen denen sind, die bei der bloßen Lösung entstehen. Solche neue Phasenbilder kommen oft genug vor; sie erfordern also auch eine neue Auffassung der Erscheinungen, und die Annahme, daß ein neuer Stoff AB durch Wechselwirkung der beiden Stoffe A und B entstanden ist, hat sich als ein sehr weitgehendes Hilfsmittel erwiesen, diese neuen Erscheinungen zusammenhängend darzustellen oder zu beschreiben.

Statt aber aus der Beschaffenheit neuer Bilder nach deren experimenteller Auffindung zu beweisen, daß sie zu der Annahme eines neuen

Stoffes führen, soll umgekehrt von vornherein als erwiesen angenommen werden, daß eine solche Annahme praktisch brauchbar ist, und es sollen alle Folgen entwickelt werden, die aus dieser Annahme folgen. Dies ist nicht nur das bequemere und übersichtlichere Verfahren, sondern es entspricht auch besser der geschichtlicheren Entwicklung. Denn daß unter solchen Umständen neue Stoffe entstehen, ist lange vor Entwicklung der Phasenbetrachtungen durch Experimente anderer Art, insbesondere durch die Abscheidung solcher Stoffe in reiner Gestalt nachgewiesen worden. Allerdings werden wir uns weiterhin überzeugen, daß in letzter Linie auch jene Verfahren auf Phasenbetrachtungen hinausführen, wenn man sie systematisch auffaßt. Hierbei waren aber alle Beschränkungen auf konstante Temperatur und konstanten Druck fortgefallen, denen wir uns zunächst wieder der Uebersichtlichkeit wegen unterwerfen wollen.

Wir werden demnach folgendermaßen vorgehen. Wir nehmen an, daß zwei Stoffe A und B in bestimmten Formarten vorliegen. Dies gibt sechs Möglichkeiten, nämlich gg, ff, ss, gf, gs, fs. Jedes dieser Paare kann einen gasförmigen, flüssigen oder festen neuen Stoff geben, woraus 18 verschiedene Fälle entstehen. Da nun weiter jedes Stoffpaar von bestimmter Formart zwei bis zehn verschiedene Lösungsbilder geben kann, und alle diese Bilder erschöpfend miteinander kombiniert werden müssen, so ist die Gesamtzahl der

zu untersuchenden Phasenbilder sehr erheblich; sie beträgt insgesamt 366. Diese ganze Mannigfaltigkeit soll nicht im einzelnen vorgeführt werden, da es leicht ist, alle diese Bilder zu zeichnen, nachdem man einmal das allgemeine Prinzip aufgefaßt hat. Wir werden uns vielmehr, der vorliegenden Aufgabe gemäß, damit begnügen, die Frage zu beantworten: sind die Phasenbilder, die unter der Annahme der Bildung eines neuen Stoffes *AB* erhalten werden, verschieden von den bloßen Lösungsbildern, oder sind sie mit ihnen übereinstimmend, und in welchem Umfange? Die Beantwortung dieser Frage wird uns ermöglichen, aus der Betrachtung des Phasenbildes zu entnehmen, ob ein Schluß auf die Entstehung eines neuen Stoffes *AB* gezogen werden kann oder nicht.

Es sei schon jetzt das Ergebnis in seinem äußeren Umriß vorausgenommen. In vielen Fällen können gleiche Bilder entstehen, ob eine Verbindung oder eine Lösung sich gebildet hat. Alsdann ist die Bildung eines neuen Stoffes ebensowenig nachgewiesen, wie ausgeschlossen. Oder es werden neue Phasenbilder gefunden. In diesem Falle darf geschlossen werden, daß auch ein neuer Stoff entstanden ist. Phasenbilder, welche nur bei Lösungen und nie bei Verbindungen vorkommen, gibt es nicht; man kann also durch die Betrachtung des Phasenbildes allein nie die Möglichkeit ausschließen, daß ein neuer Stoff entstanden ist.

Zwei Gase. Es werde zunächst angenommen, daß die beiden Ausgangsstoffe *A* und *B* gasförmig seien und miteinander eine Verbinbung *AB* bilden. Dann kann dieser Stoff seinerseits gasförmig, flüssig oder fest sein. Diese drei Möglichkeiten sollen durch die Symbole *ggg*, *gfg* und *gsg* ausgedrückt werden, indem die neuentstandene Formart zwischen die vorhanden gewesenen gesetzt wird. Die entsprechenden Phasenbilder erhält man, indem man die beiden vorhandenen Paare zusammensetzt. So besteht z. B. der Fall *gsg* aus zwei Phasenbildern *gs*, von denen das zweite im umgekehrten Sinne zu zeichnen ist. Denn in den früher gegebenen Zeichnungen ist immer links mit der „höheren" Formart angefangen worden, indem *g* vor *f* und *f* vor *s* kam. Ist die Reihenfolge der Formarten umgekehrt, so ist auch im Phasenbilde links und rechts zu vertauschen.

Im Falle *ggg* haben wir es mit der Zusammensetzung zweier Bilder *gg* zu tun. Da nach Fig. 24, welche der Anschaulichkeit wegen hier unter Fig. 40 wiederholt ist, drei verschiedene Bilder *gg* möglich sind, so sind diese erschöpfend zu kombinieren. Dies ergibt sechs Fälle, nämlich I I, I II, I III, II II, II III, III III. Diese sechs Bilder sind in Fig. 41 dargestellt, wobei der vertikale Strich in der Mitte das Verhältnis angibt, in welchem die neue Verbindung *AB* aus den Bestandteilen gebildet wird. Hierbei sei besonders betont, daß diese Angabe nur der leichteren Ueber-

sicht wegen eingetragen ist. Von vornherein ist natürlich hierüber nichts bekannt, denn die Untersuchung soll ja erst feststellen, ob solch ein Stoff *AB* entstanden ist oder nicht.

I

II a b c d

III

Fig. 40.

Der Vergleich der Bilder in Fig. 41 mit denen in Fig. 40 läßt erkennen, daß sich die letzteren

I

II

III

IV

V

VI

Fig. 41, *ggg*.

sämtlich unter den neuen vorfinden. Sie entstehen dadurch, daß die einfache Lösungslinie, I, Fig. 40, sich mit I, II oder III verbindet. Da nur die Reihenfolge der verschiedenen Phasen, nicht

aber die Länge der entsprechenden Strecken etwas Bestimmtes in unseren Bildern ausdrückt, so ist I, II und III in Fig. 41 identisch mit I, II und III in Fig. 40, bzw. 24.

Die Bilder IV, V und VI in Fig. 41 sind dagegen neu.

Es ist hieraus zu schließen: treten Phasenbilder von der Gestalt *ggg* IV, V und VI zwischen zwei gasförmigen Stoffen *A* und *B* auf, so kann man folgern, daß ein neuer Stoff *AB* entstanden ist. Treten dagegen die Bilder *ggg* I, II und III

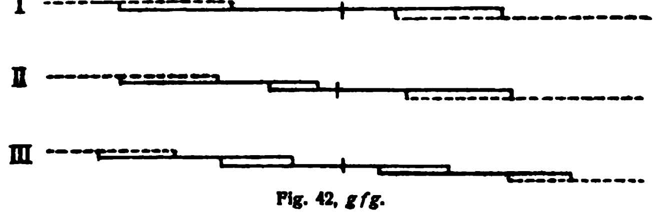


Fig. 42, *gfg*.

auf, so kann ebensogut Verbindung wie bloße Lösung vorliegen.

Der Fall *gfg*. Entsteht aus zwei Gasen eine Flüssigkeit, so erhält man die entsprechenden Phasenbilder, wenn man die Bilder *gf* mit sich selbst erschöpfend kombiniert, wobei das zweite Bild in umgekehrter Richtung, entsprechend *fg* genommen werden muß. Da nach Fig. 27 nur zwei Fälle *gf* vorhanden sind, so gibt es drei Kombinationen, nämlich I I, I II und II II. Die entsprechenden Bilder sind in Fig. 42 dargestellt. Von den Bildern erweisen sich die beiden ersten übereinstimmend mit *gg* II und III, so daß in die-

sen Fällen wieder ein Nachweis für die Bildung eines neuen Stoffes fehlt. Dagegen ist III neu und die Beobachtung eines solchen Falles ist ausreichend, um den Schluß auf die Bildung eines neuen Stoffes zu begründen.

Der Fall *gsg*. Durch die Kombination der fünf Bilder *gs* entstehen fünfzehn Bilder, die den Fall darstellen, daß aus zwei Gasen eine feste Verbindung entsteht. Sie sind sämtlich von den früher aufgefundenen Bildern dadurch verschieden, daß sie eine feste Phase in der Mitte enthalten. Dies kann bei einer bloßen Lösung nie vorkommen. Bei einer solchen können die festen Phasen nur an beiden Enden des Bildes auftreten, da jeder Zusatz die Schmelztemperatur des reinen Stoffes erniedrigt, also flüssige Phasen entstehen läßt. Ferner sind alle die Bilder der Fig. 43 dadurch gekennzeichnet, daß an dem Punkte des Verhältnisses, in welchem sich *A* und *B* zu *AB* verbinden, jedesmal ein Phasenwechsel neben der festen Phase *AB* eintritt. Hierbei finden alle möglichen Wechselfolgen statt: von Gas zu Gas, von Gas zur Flüssigkeit und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit. Dieser Phasenwechsel geht so vor sich, daß die verhältnismäßige Menge der wechselnden Phase bei der Annäherung an das Verbindungsverhältnis bis Null abnimmt; beim Verbindungsverhältnis selbst ist also nur die feste Phase anwesend und überschreitet man dieses, so beginnt die neue Phase, zunächst in geringster Menge, aufzutreten.

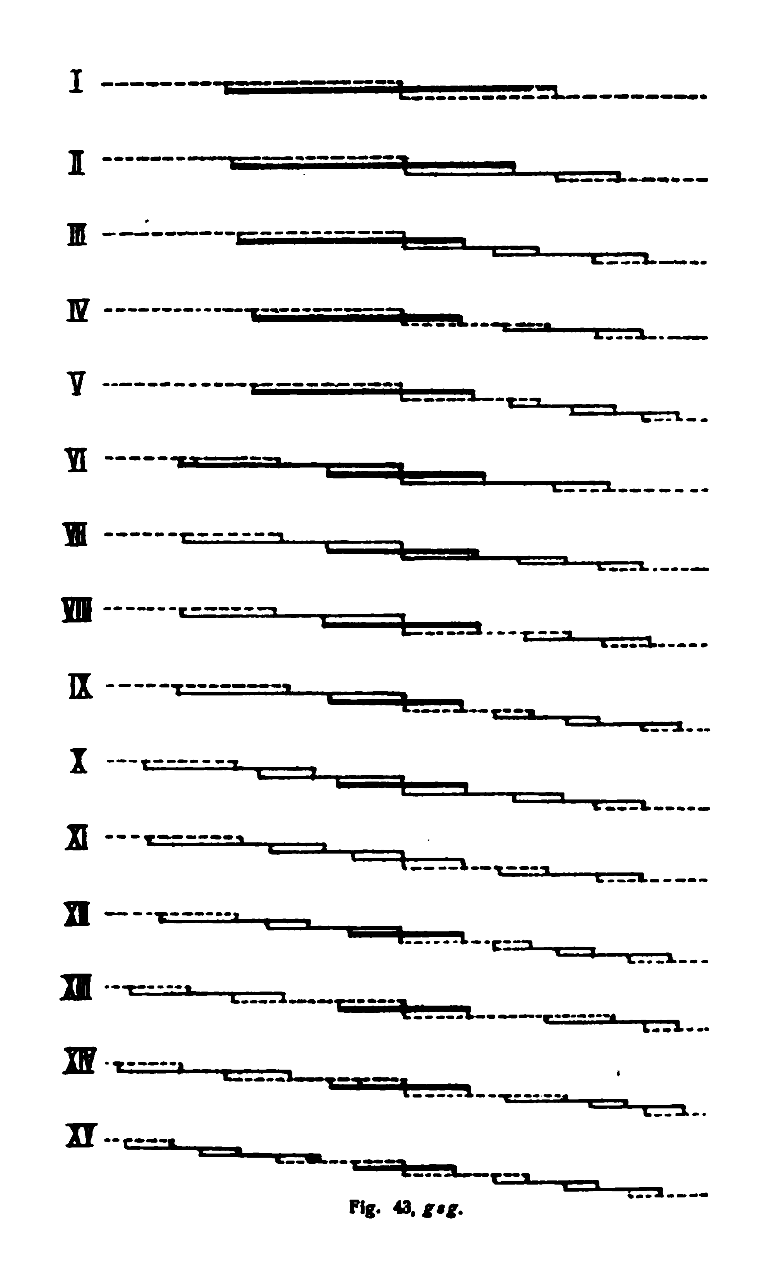


Fig. 43, *gsg.*

Aehnliche Erscheinungen wiederholen sich später in allen Fällen, wo das Produkt der Wechselwirkung von A und B ein fester Stoff ist. In allen solchen Fällen ist nicht nur die Bildung der Verbindung mit Sicherheit zu erkennen und nachzuweisen, sondern man hat jedesmal auch die Möglichkeit, das Gewichtsverhältnis der Verbindung $A:B$ festzustellen.

Der Fall *fgf*. Es handelt sich hier um die gleichen Lösungsbilder, aus denen der Fall *gfg* entwickelt wurde, nämlich die beiden Bilder *gf*. Nur werden sie im vorliegenden Falle im umge-

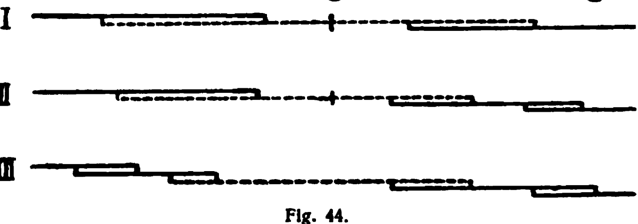


Fig. 44.

kehrten Sinne kombiniert, denn jetzt treffen sie mit der Gas-Seite zusammen und senden die Flüssigkeitsseite nach außen, während dies bei *gfg* sich umgekehrt verhielt.

Von den drei in Fig. 44 dargestellten Fällen erweisen sich die beiden ersten als übereinstimmend mit *ff* III und IV, können also nicht zum Nachweis eines chemischen Vorganges dienen. Dagegen ist III neu und begründet den Schluß auf die Entstehung eines neuen Stoffes.

Der Fall *fff*. Aus den vier Bildern für *ff* entstehen zehn Kombinationen, Fig. 45. Von die-

sen sind fünf, nämlich I, II, III, IV und VI mit einem der vier Bilder *ff* übereinstimmend, indem IV und VI als gleich anzusehen sind. Die fünf

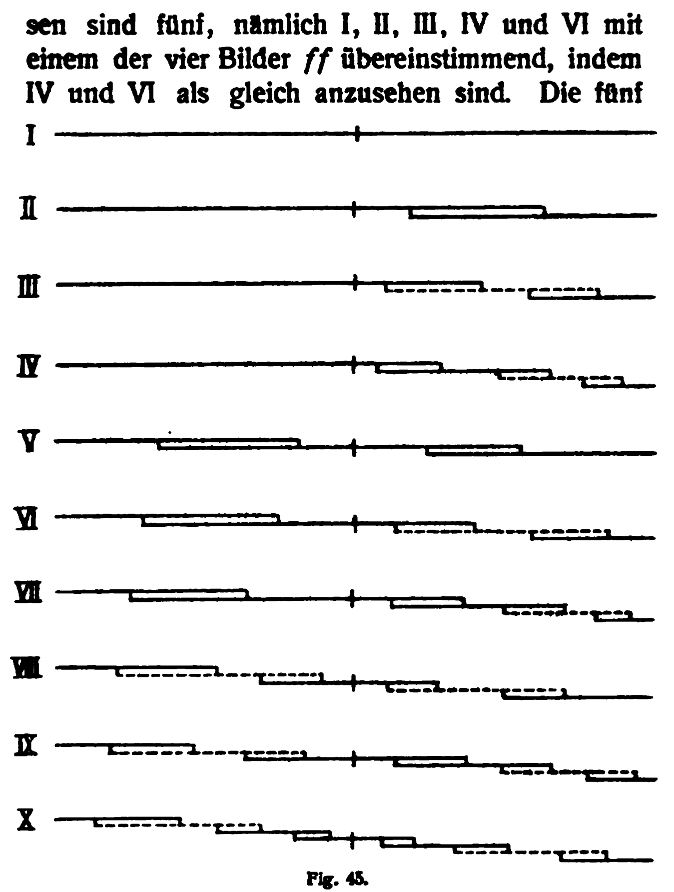


Fig. 45.

anderen sind neu und gestatten daher den Schluß auf die Entstehung einer Verbindung.

Es ist noch zu bemerken, daß *ff* IV, welches unsymmetrisch ist, aber beiderseits in einer flüssigen Phase endet, in zwei verschiedenen Weisen

mit den anderen Bildern kombiniert werden kann, nämlich vorwärts und rückwärts. Die Berücksichtigung einer derartigen Verschiedenheit würde noch drei weitere Bilder ergeben. Ich habe davon abgesehen, auch diese Verschiedenheiten darzustellen, da sie sämtlich bei den neuen, für die Verbindung charakteristischen Bildern eintreten, also zu einem Zweifel keinen Anlaß geben können.

Der Fall *fsf*. Die sechs Fälle *fs* ergeben 21 Kombinationen mit sich selbst; so groß ist also die Anzahl der Bilder, welche in dem Falle entstehen können, daß zwei Flüssigkeiten sich zu einem festen Stoffe verbinden. Es ist indessen entbehrlich, alle diese Bilder hinzuzeichnen. Denn wir haben hier wieder lauter Fälle, in denen feste Phasen in der Mitte auftreten und keine am Ende. Da derartige Bilder bei Lösungen immer ausgeschlossen sind, so gewährt ein jeder Fall solcher Art die Sicherheit des Schlusses, daß ein neuer Stoff entstanden ist.

Der Fall *sgs*. Es handelt sich hier wieder um die Kombinationen der fünf Bilder *gs* mit sich selbst, wodurch 15 Einzelfälle entstehen. Von dem Falle *gsg* ist dieser insofern verschieden, als nunmehr nicht die Enden mit der festen, sondern die mit der gasförmigen Phase aneinander gefügt werden. Hierdurch kommen mehrere Wiederholungen der Bilder zustande, welche bereits bei den Lösungen *ss* erschienen waren. Deshalb ist

es nötig, alle Fälle aufzuzeichnen, was in Fig. 46 geschehen ist.

Vergleicht man Fig. 46 mit Fig. 26, so findet man, daß sämtliche Lösungsbilder, bei denen zwischen den festen Phasen auch Gase auftreten, sich unter den Bildern für *sgs* wiederholen. Es sind dies Fig. 46, II, IX, X, III, IV, VII, VIII, welche mit Fig. 26, I bis VII übereinstimmen. Dagegen sind die Bilder VIII bis XV neu und gestatten den Schluß auf das Vorhandensein einer neuen Verbindung.

Dieser großen Mannigfaltigkeit entspricht allerdings keine ähnlich große experimentelle Bedeutung. Die meisten chemischen Vorgänge verlaufen in solchem Sinne, daß aus Gasen Flüssigkeiten oder feste Stoffe, aus Flüssigkeiten feste Stoffe entstehen, und Vorgänge im umgekehrten Sinne sind sehr viel seltener. Demgemäß darf die Bildung von Gasen aus festen Stoffen als der seltenste Fall von allen angesehen werden. Am ehesten finden derartige Vorgänge bei höheren Temperaturen statt.

Der Fall *sfs*. Da sechs Fälle *fs* vorhanden sind, so würde die erschöpfende Kombination nicht weniger als 21 Fälle ergeben. Auch können wir diesmal nicht, wie bei *fsf* uns die Untersuchung der Einzelfälle mit dem Hinblick darauf ersparen, daß eine Uebereinstimmung mit den Lösungsbildern ausgeschlossen sei. Eine solche Uebereinstimmung ist hier, wo die festen Phasen

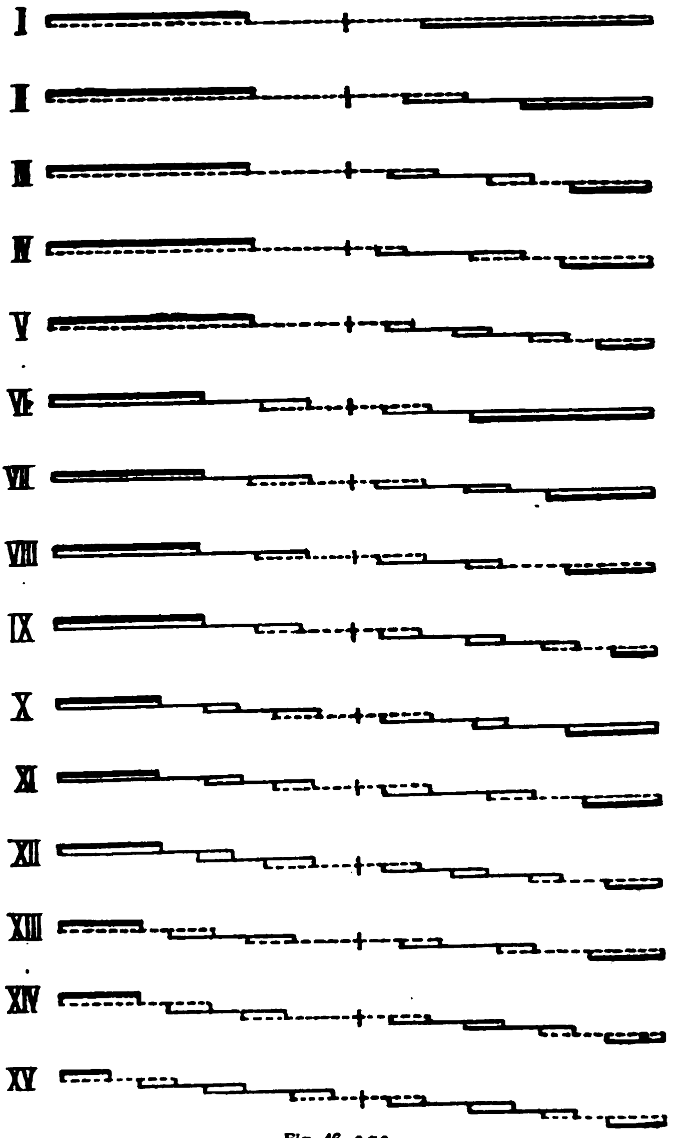


Fig. 46, *sgs.*

am Rande und nicht in der Mitte auftreten, sogar sicher teilweise vorhanden.

Indessen läßt sich doch die Anzahl der aufzuzeichnenden und zu untersuchenden Fälle wesentlich beschränken. Da es sich nur um Uebereinstimmungen mit den Bildern *ss* handeln kann, so führt folgende Ueberlegung zum Ziel. In Fig. 26 ist die höchste Anzahl der Zweiphasenstellen, die in einem Bilde vorkommen, fünf, nämlich bei IV. Wir brauchen daher von den möglichen Bildern für *sfs* nur diejenigen zu untersuchen, welche nicht mehr als fünf Doppellinien oder Zweiphasengebiete aufweisen. Hierdurch können wir die Untersuchung auf 13 Bilder beschränken, welche in Fig. 47 dargestellt sind.

Unter diesen Bildern erweisen sich nur zwei als neu, nämlich VII und XI; die anderen kommen sämtlich bereits unter *ss* vor. Dabei ergibt sich ferner, daß zwei Bilder in gleicher Gestalt doppelt vorkommen, nämlich IV und VIII, VI und IX, Sie sind nur insofern verschieden, als der Punkt, welcher der Bildung der neuen Verbindung entspricht, an verschiedenen Stellen belegen ist. Man erkennt hieraus, daß derartige Bilder nicht nur keine Entscheidung geben, ob eine Verbindung eingetreten ist, sondern, wenn eine solche Erkenntnis anderweit gewonnen ist, auch nicht einmal die Gegend vorausbestimmen lassen, in welcher sich diese befindet. Bei den früheren Bildern war letzteres der Fall.

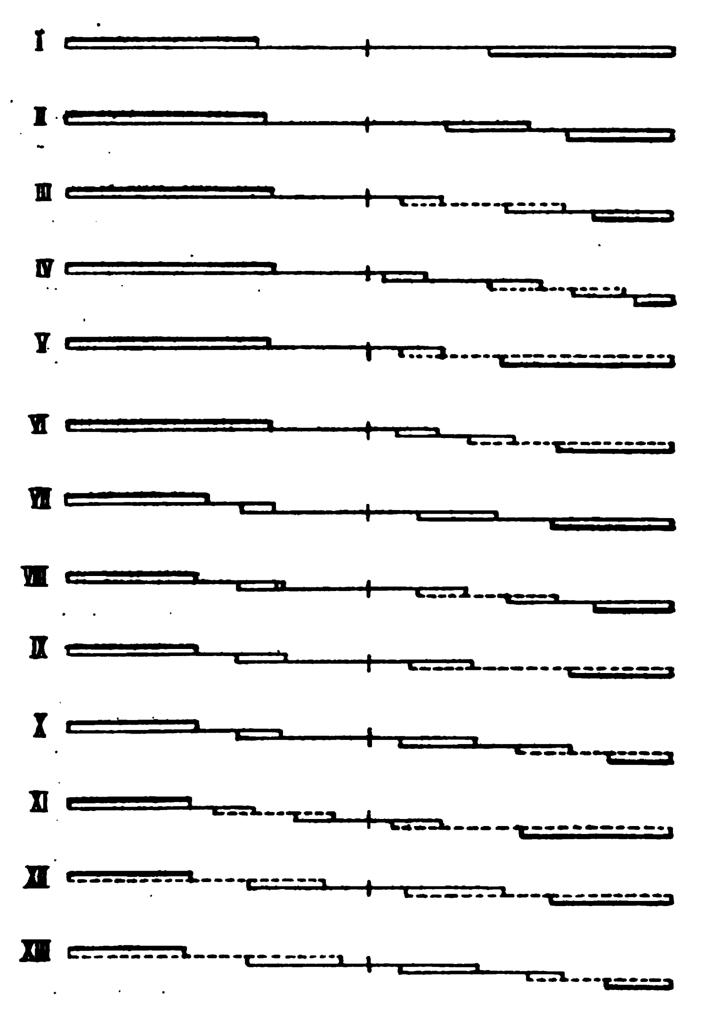


Fig. 47, *sfs.*

Der Fall *sss*. Die erschöpfende Kombination der zehn Fälle *ss* mit sich selbst würde 55 Bilder ergeben. Da aber wieder eine feste Phase in der Mitte jedes Bildes vorkommt, so wissen wir von vornherein, daß kein Lösungsbild einem dieser Bilder ähnlich sein kann. Selbst wenn keine flüssigen oder festen Phasen dazwischen auftreten, so daß durch alle Verhältnisse von *A* zu *B* nur feste Phasen vorhanden sind, ist das Bild beim Eintreten einer festen Verbindung *AB* verschieden von dem Falle, daß bloß ein festes Gemenge von *A* und *B* entsteht. Die

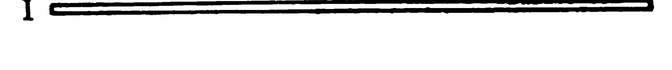


Fig. 48.

entsprechenden Phasenbilder würden aussehen, wie Fig. 48, wo II den Fall darstellt, daß eine feste Verbindung entsteht, während I das bloße Gemenge kennzeichnet. Der Wechsel des starken Striches in II bringt zum Ausdruck, daß an diesem Punkte eine feste Phase verschwindet und dafür eine andere auftritt. Wenn also *A* und *B* genau in dem Verhältnisse zusammengebracht werden, welches diesem Punkte entspricht, so wird nur eine einzige feste Phase entstehen, nämlich die Verbindung *AB*, und außerhalb dieses Verhältnisses liegen Gemenge von *AB* mit *A*, bzw. *B* vor. Dies ist offenbar wesentlich verschieden von dem Falle, daß keine Verbindung eintritt, denn

dort gibt es kein endliches Verhältnis der beiden Stoffe, bei welchem nur eine einzige feste Phase anwesend ist.

Der Fall *ggf*. Mit dieser Zusammenstellung beginnt die zweite Gruppe der Phasenbilder, bei

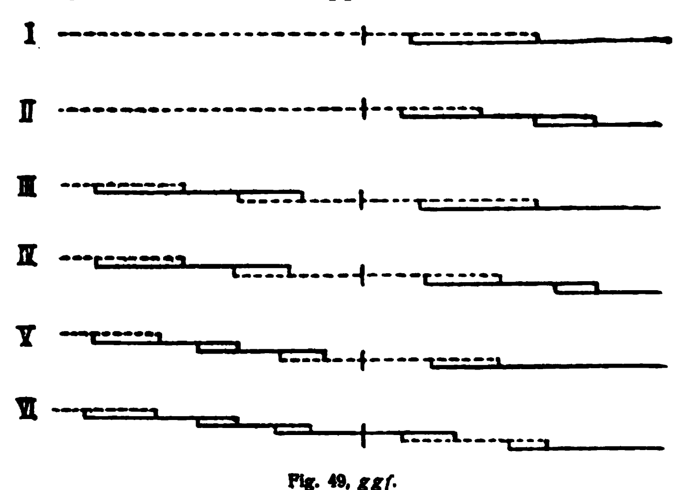


Fig. 49. *ggf*.

denen aus zwei Bestandteilen verschiedener Formart ein dritter Stoff entsteht. Hierbei gelangen demgemäß nicht mehr die einzelnen Fälle einer einzigen Gruppe mit sich selbst zur Kombination, sondern es werden die Fälle zweier Gruppen kombiniert. Demgemäß wird auch nicht mehr die Anzahl der Kombinationen durch die Reihe $1 + 2 + 3 + \ldots + n$ gegeben, wo n die Anzahl der Fälle der Gruppe ist, sondern durch das Produkt $m.n$, wo m und n die Anzahl der Fälle beider beteiligten Gruppen darstellen.

Für *ggf* sind die Gruppen *gg* und *gf* beteiligt; die Anzahl der Fälle ist also 3.2 = 6. Sie sind in Fig. 49 dargestellt. Beim Vergleich mit den Lösungsbildern *gf* ergibt sich, daß diese wieder vertreten sind (I und II); die vier anderen sind neu.

Der Fall *gff*. Es ist nicht nötig, die zehn Bilder dieses Falles erst aufzuzeichnen, um sich das Ergebnis der Kombination klar zu machen. Indem sich die stetige Flüssigkeitslinie, Fig. 25, I, an die beiden Bilder *gf* ansetzt, bleiben diese im Wesen unverändert, wiederholen sich also auch, wenn Verbindung eintritt. Die acht anderen Fälle sind dagegen alle verwickelter und gestatten daher den Nachweis der Verbindung.

Der Fall *gsf*. Wie immer, wenn die Verbindung feste Formart hat, entstehen lauter neue Formen. Die 5.6 = 30 neuen Bilder brauchen deshalb nicht einzeln gezeichnet zu werden.

Der Fall *ggs*. Durch die Anfügung der stetigen Gaslinie *gg* I an die fünf Bilder von *gs* entstehen ebensoviele Fälle, die formal mit den bloßen Lösungen *gs* übereinstimmen; sie gestatten daher keinen Unterschied zu machen. Ebenso ergibt die Anfügung von *gs* I an die drei Fälle von *gg* Wiederholungen. Es sind also sieben Bilder von den fünfzehn mit entsprechenden Lösungsbildern übereinstimmend, während die acht anderen neu sind und eine Verbindung kennzeichnen.

Der Fall *gfs*. Von den zwölf möglichen Fällen erweisen sich vier als übereinstimmend mit den Lösungsbildern *gs*, II bis V. Dagegen findet das Lösungsbild *gs* I hier keine Wiederholung, weil es keine flüssige Phase enthält.

Der Fall *gss*. Die fünfzig verschiedenen Fälle, welche hier möglich sind, haben in keinem Falle eine Uebereinstimmung mit einem Lösungsbilde, weil sie die feste Phase in der Mitte enthalten.

Der Fall *fgs*. Es gibt hier zehn Fälle, von denen vier sich unter den Lösungen *fs* wiederfinden. Es sind dies alle, bei denen eine Gasphase zwischen der flüssigen und festen bei den Lösungen erscheinen kann. Die sechs anderen Fälle *fgs* sind neu und kennzeichnen eine Verbindung *AB*.

Der Fall *ffs*. Von den 24 Bildern, welche sich durch Verbindung von *ff* mit *fs* ergeben, finde ich elf übereinstimmend mit den Lösungsbildern *fs*, wobei mehrfache Wiederholungen vorkommen. Die anderen sind neu.

Der Fall *fss*. Sämtliche 60 Bilder dieser Gruppe sind neu, wie immer, wenn die Verbindung fest ist.

Zusammenfassung. Der Gesamtüberblick der möglichen Fälle einer binären chemischen Verbindung ergibt, daß sämtliche Phasenbilder, die mit einer bloßen gegenseitigen Lösung der beteiligten Stoffe verbunden sind, auch in dem Falle vorkommen können, daß zwischen beiden Stoffen

eine chemische Verbindung entsteht, mit einziger Ausnahme des Falles, daß zwei feste Stoffe ohne jede Beeinflussung miteinander ein Gemenge bilden. Wenn wir also das Phasenbild einer Lösung sehen, so bleibt die Frage offen, ob nur eine Lösung, oder auch eine chemische Verbindung eingetreten ist.

Außerdem gibt es aber eine ganze Anzahl verwickelterer Bilder, wo die Frage alsbald im Sinne der chemischen Verbindung entschieden ist.

Am unzweideutigsten stellen sich die Fälle heraus, in denen feste Stoffe entstehen. Hier ist ganz allgemein das Phasenbild verschieden von dem einer Lösung; außerdem gewährt dieser Fall auch immer die Möglichkeit, die Zusammensetzung des neuen Stoffes aus seinen Bestandteilen quantitativ festzustellen. Daraus ergibt sich, daß man zur Beantwortung der Frage, ob unter aus gegebenen Stoffen ein neuer Stoff entstanden ist, sich möglichst unter Bedingungen begeben wird, unter denen feste Phasen zu erwarten sind. Während also für das Zustandekommen chemischer Vorgänge meist höhere Temperaturen zweckmäßig sind, da sie höhere Geschwindigkeiten bewirken, so wird für die Isolierung und Reinherstellung etwa entstandener Produkte eine tiefe Temperatur bei weitem sicherer zum Ziele führen. Allerdings wird hierbei die Voraussetzung gemacht, daß durch die Temperaturerniedrigung das Beständigkeitsgebiet des neuen Stoffes nicht überschritten

wird; da aber die Beständigkeitsgebiete der meisten Stoffe nach unten praktisch unbegrenzt sind, so bedingt dies in bestimmtem Sinne keine wesentliche Einschränkung der Aufgabe.

Die Unzweideutigkeit der Fälle, in denen feste Phasen entstehen, rührt, wie aus den entsprechenden Darlegungen unmittelbar ersichtlich ist, daher, daß bei solchen keine Lösungen entstehen, bzw. keine als entstehend angenommen werden. Nun kann natürlich auch bei den anderen Formarten keine meßbare Löslichkeit gegenüber den in Betracht kommenden Stoffen vorhanden sein, und dann machen sich die gleichen bestimmten Erscheinungen geltend, wie sie bei festen Stoffen allgemein sind. Die entsprechenden Phasenbilder ändern sich dann insofern, als die einphasigen Lösungsgebiete, die der Allgemeinheit wegen immer als von endlicher Größe angenommen waren, nunmehr verschwinden. An ihrer Stelle erstrecken sich dann Zweiphasengebiete bis zur Stelle des Verbindungsverhältnisses und an dieser Stelle tritt ein plötzlicher Wechsel ein, indem eine der Phasen verschwindet und durch eine andere ersetzt wird.

Um diese Verhältnisse an einem bestimmten Beispiele anschaulich zu machen, wählen wir irgendeines der Bilder, etwa *ggf* II, S. 326. Hier ist angenommen, daß in dem neuentstandenen flüssigen Stoffe sowohl das Gas *A*, wie die Flüssigkeit *B* eine meßbare Löslichkeit hat. Nimmt man umgekehrt an, daß beide praktisch unlöslich

in AB sind, so verwandelt sich das Bild, das der Bequemlichkeit wegen in Fig. 50, I nochmals dargestellt ist, in II, indem beide Zweiphasengebiete bis zum Punkt des Verbindungsverhältnisses zusammenrücken.

Es ist unmittelbar ersichtlich, daß in einem solchen Falle wiederum das Verbindungsverhältnis sich unmittelbar aus der Phasenbeobachtung ergibt. Tritt die praktische Unlöslickkeit nur für die eine Seite ein, so rückt auch nur das ent-

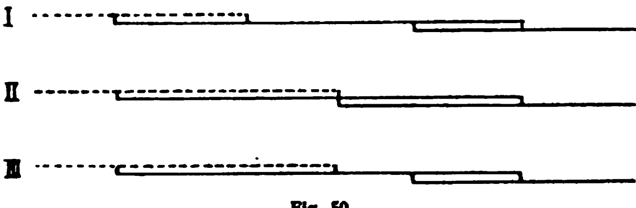


Fig. 50.

sprechende Zweiphasengebiet an die Stelle des Verbindungsverhältnisses. Wenn man in einem solchen Falle (Fig. 50, III) nicht anderweit über die Löslichkeitsverhältnisse Kenntnis hat (was allgemein nicht vorausgesetzt werden kann), so kann man auch aus dem Phasenbilde nicht erkennen, ob ein solcher Fall vorliegt, und das Phasenbild bleibt ebenso unbestimmt, wie im allgemeinen Falle.

Einfluss der Temperatur. Aehnlich, wie S. 294 ff. der Einfluß der Temperatur auf die Phasenbilder der einfachen Lösung untersucht worden ist, haben wir die allgemeine Frage zu beantworten, wie in dem Falle der zusammen-

gesetzten Phasenbilder bei der Bildung einer Verbindung sich dieser Einfluß gestaltet.

Allgemein ist zu sagen, daß die entsprechenden Bilder sich ebenso als Zusammensetzungen der beiden Einzelbilder darstellen, wie dies bei den Isothermen der Fall war. Es kann also kaum die Rede davon sein, alle Möglichkeiten in solchem Sinne zu erschöpfen. Auch ist dies sachlich nicht notwendig, da sich das Interesse an der Frage darauf beschränkt, Klarheit über die Eigentümlichkeiten des mittleren Teiles zu erhalten, in welchem die Verbindung belegen ist.

In diesem mittleren Teile befindet sich zunächst stets ein Punkt, in welchem die Verbindung als reiner Stoff vorliegt, nämlich dort, wo A und B gerade in einem solchen Verhältnis genommen sind, daß sie die Verbindung AB ohne Rest oder Ueberschuß bilden. Beiderseits von diesem Punkt tritt A, bzw. B als Ueberschuß dazu. Dieser bildet in dem Falle, daß sich in der Mitte des Bildes Gas oder Flüssigkeit befindet, eine stetige Reihe von Lösungen; ist AB dagegen fest, so liegt in diesem Punkt ein reiner fester Stoff vor, und an beiden Seiten schließen sich neue Phasen beliebiger Formart an.

Unter diesen Gesichtspunkten ergibt sich das Verhalten der drei Arten Linien, die hier in Betracht kommen, ohne Schwierigkeit. Es können nämlich entweder zwei Siedelinien im Punkte AB aneinanderstoßen, oder zwei Schmelzlinien, oder zwei Sublimationslinien, oder endlich

eine Schmelz- und eine Sublimationslinie. Mit einer Siedelinie können die letztgenannten Typen nicht zusammenstoßen, da beiderseits vom Punkte *AB* die feste Phase vorliegt, wenn eine solche auf einer Seite vorhanden ist.

Das Zusammenstoßen zweier Siedelinien ergibt die in Fig. 51 dargestellten Formen. Sie

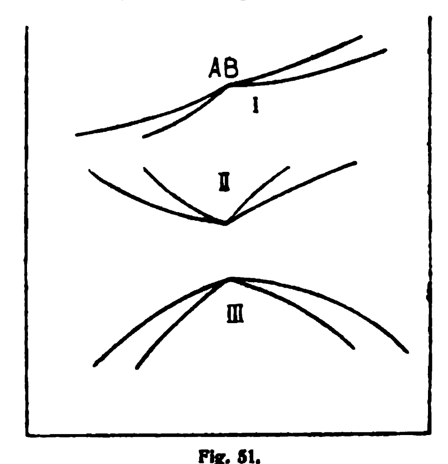


Fig. 51.

sind dadurch gekennzeichnet, daß an der Stelle *AB* die Flüssigkeit sich als reiner Stoff verhält, indem dort die beiden Grenzen des Zweiphasenbandes zusammentreffen, so daß der Dampf dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Flüssigkeit. Ferner treffen die beiden Bänder und die sie begrenzenden Linien im Punkte *AB* jedenfalls unter einem endlichen Winkel zusammen; dort besteht also ein Knick und kein stetiger Verlauf. Wenn man also eine Reihe von Flüssigkeiten aus

einem derartigen Mittelgebiete (allgemein aus einem nicht am Ende gelegenen Einphasengebiete) bezüglich ihrer Siedeverhältnisse untersucht, so kann man erstens erfahren, ob in diesem Gebiete ein Verbindungspunkt *AB* belegen ist, und zweitens auf welche Zusammensetzung er fällt.

Am leichtesten ist ein solcher Nachweis natürlich im Falle, daß der Punkt *AB* gleichzeitig einen ausgezeichneten Wert darstellt, wie in Fig. 51, II und III. Aber auch im Falle I können die Verhältnisse so liegen, daß über das Bestehen eines Knickes kein Zweifel ist. Unter allen Umständen gibt aber das Verhalten dieser Flüssigkeiten beim Destillieren und der Nachweis eines konstanten Siedepunktes sogar in der einseitig verlaufenden Siedelinie einen eindeutigen Ausweis für die Anwesenheit einer Verbindung.

Beim Vergleich der Fig. 51 mit den Siedelinien Fig. 9 und 11, S. 208 und 218 für einfache Lösungen ist eine äußerliche Aehnlichkeit unverkennbar. Diese ist die Ursache, daß die Betrachtung der isothermen Phasenbilder allein gerade in diesen Fällen nicht immer zu einer Entscheidung führen konnte. Insbesondere sind die beiderseitigen Fälle II und III auch insofern sehr ähnlich, als die den ausgezeichneten Punkten der Siedelinie entsprechenden Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur destillieren, also hylotrop sind. Die Unterscheidung der Lösung von der Verbindung beruht zunächst darauf, daß bei der Lösung die Siedelinien stetig, bei der Verbindung dagegen mit einem Knick

verlaufen. Ein weiterer Unterschied, der darauf beruht, daß bei einer Verbindung die ausgezeichneten Punkte von der Temperatur (die man durch Aenderung des Druckes leicht in weiten Grenzen verändern kann) unabhängig sind und auf die gleiche Zusammensetzung fallen, während bei einer Lösung die ausgezeichneten Punkte sich mit der Temperatur bezüglich der Zusammensetzung verschieben, wird später eingehend erörtert werden. Es wird dort allgemein nachgewiesen werden, daß das Zusammensetzungsverhältnis $A:B$ der Verbindung von der Temperatur nicht beeinflußt wird, solange man im Beständigkeitsgebiete der Stoffe bleibt.

Während also die isothermen Phasenbilder in dem vorliegenden Falle vielfach die Frage, ob Verbindung oder Lösung? unbeantwortet ließen, läßt sich durch die Ausdehnung der Untersuchung auf mehrere Temperaturen (und nötigenfalls Drucke) eine eindeutige Antwort erzielen. Allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Verbindung AB sich vollständig aus den Bestandteilen A und B bildet. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, d. h. tritt eine unvollständige Verbindung und damit ein Fall des homogenen Gleichgewichts zwischen der Verbindung und ihren Bestandteilen ein, so versagt auch dieses Kennzeichen, da alsdann an Stelle des reinen Stoffes im Punkte AB eine dreifache Lösung aus A, AB und B vorhanden ist, welche sich als solche beim Destillieren erweist und durch deren Vorhandensein

auch der Knick an der Stelle AB verschwindet und durch eine abgerundete Kurve ersetzt wird.

Noch einfacher gestaltet sich das Bild, falls AB in fester Formart vorliegt. Die Schmelzlinie besteht in diesem Falle einfach aus der Nebeneinanderstellung zweier Schmelzlinien von der

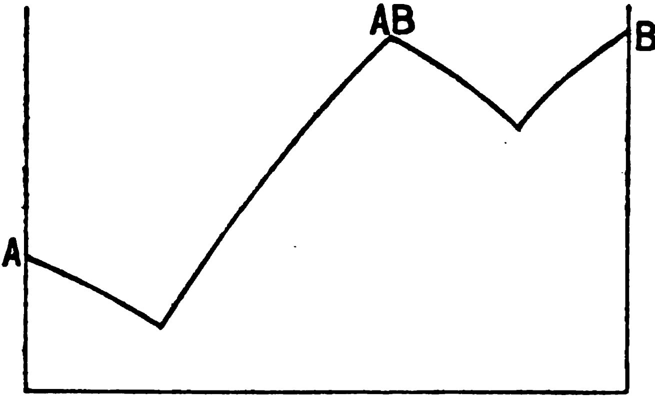


Fig. 52.

typischen Form Fig. 17, S. 239. Man erhält also die Gestalt Fig. 52, d. h. eine Zickzacklinie, deren höchste Punkte die Schmelztemperaturen reiner Stoffe, deren niedrigste die eutektischen Punkte der benachbarten Stoffe darstellen. Es sei schon hier bemerkt, daß auch, wenn sich zwischen A und B mehr als eine Verbindung bildet, nur eine entsprechend vermannigfaltigte Zickzacklinie auftritt. Soviele oberste Punkte sie im Inneren hat, soviele Verbindungen bestehen zwischen A und B.

Die eben gemachte Bemerkung für den Fall des chemischen G l e i c h g e w i c h t s ist auch hier

zu wiederholen, doch kann sie sich nur auf die flüssige Phase beziehen, da bei den festen ein homogenenes Gleichgewicht durch die Definition ausgeschlossen ist. Das heißt: während im festem Zustande die Verbindung *AB* als solche besteht, ist ihre Schmelze eine Lösung aus *A*, *AB* und *B*. Die Folge eines solchen Umstandes ist, daß an Stelle des Winkels bei *AB*, Fig. 52, dort eine Ab-

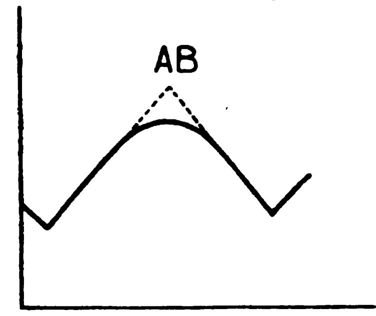


Fig. 53.

rundung eintritt, deren Beziehung zu der idealen Linie in Fig. 53 dargestellt ist.

Für den Fall der Sublimationslinie lassen sich die eben angestellten Betrachtungen genau wiederholen, da deren Gestalt typisch übereinstimmend mit der Schmelzlinie ist.

Hierdurch ist auch der Fall erledigt, daß einerseits von *AB* eine Schmelz-, andererseits eine Sublimationslinie endet.

Da in allen diesen Fällen bereits das isotherme Phasenbild die Frage nach der Existenz und Zusammensetzung einer Verbindung entschieden hat, so kann es sich bei der Feststellung des

Temperaturbildes nur um eine Bestätigung handeln. Doch ist immerhin die Untersuchung dieses letzteren eines der ausgiebigsten Mittel, um derartige Ermittelungen schnell und sicher zum Ziele zu führen.

Allgemeinere Bedingungen. Wir geben nun die bisherige Voraussetzung auf, daß ausschließlich die Phasenbilder für die Beurteilung der Frage nach der Entstehung einer neuen Verbindung dienen sollen, wobei wir während der ganzen Untersuchung Temperatur und Druck auf unveränderter Höhe erhalten. Durch die vorangegangene Betrachtung haben wir den Vorteil gewonnen, daß alle die Fälle bereits erledigt sind, in denen das Phasenbild allein eine eindeutige Entscheidung gestattet hatte; wir brauchen daher nur die Fälle eingehend zu untersuchen, in denen das Phasenbild eines chemischen Vorganges formal mit dem einer bloßen Lösung übereinstimmt. Hier wird die Frage zu beantworten sein, welche anderen Mittel über die gleiche Frage Auskunft geben können, und weiter, welche Mittel anzuwenden sind, um das Verhältnis festzustellen, in welchem sich die Stoffe *A* und *B* zu einem neuen, zusammengesetzten Stoffe *AB* vereinigen.

Die gleichen Betrachtungen werden dann in geeigneter Weise auch für die Beantwortung der zweiten Frage in allen den Fällen anzuwenden sein, in welchen das Phasenbild zwar die Existenz der neuen Verbindung, nicht aber ihre Zusammensetzung ergibt.

Zwei Gase. Der allgemeinste und häufigste Fall bei zwei Gasen, daß sie miteinander in allen Verhältnissen Lösungen bilden, unterschied sich (S. 283) nicht von dem Falle, daß aus beiden außerdem eine gasförmige Verbindung entsteht, vorausgesetzt, daß alle beteiligten Stoffe weit genug von ihrem Verflüssigungspunkt entfernt sind, um keine flüssigen Phasen auszuscheiden. Zwar könnte man die Frage, ob eine gasförmige Verbindung AB entstanden ist, dadurch zu beantworten suchen, daß man entsprechend dem eben Gesagten durch Temperaturerniedrigung in das Gebiet der flüssigen und festen Phasen zu gelangen trachtet. Hierdurch würde aber nicht die Möglichkeit ausgeschlossen sein, daß die Verbindung erst bei diesen niederen Temperaturen zustande gekommen ist, daß mit anderen Worten ihre obere Beständigkeitsgrenze unterhalb der Versuchstemperatur belegen ist. Es muß daher untersucht werden, ob nicht an dem gasförmigen Gebilde ohne Aenderung der Temperatur (und des Druckes) mittelst anderer Kennzeichen sich die Frage der Entstehung eines neuen Stoffes unmittelbar entscheiden läßt. Das Ergebnis ist, daß eine solche Entscheidung in jedem Falle grundsätzlich möglich ist.

Hierfür dient im Falle der Gase das S. 158 ausgesprochene Gesetz, nach welchem alle Eigenschaften der Gaslösungen sich als die sachgemäß gebildete Summe der Eigenschaften ihrer Bestandteile darstellen lassen. J e d e s m a l, wenn dieses

Gesetz sich beim Nachmessen als nicht erfüllt erweist, liegt die Bildung eines neuen Bestandteils vor.

Untersucht man beispielsweise den Wert der gewählten Eigenschaft zuerst an dem reinen Bestandteil *A*, dann an Lösungen, die folgeweise aus 0.9 *A* und 0.1 *B*, aus 0.8 *A* und 0.2 *B* usw. zusammengesetzt sind, und schließlich an reinem *B*, und trägt senkrecht zu einer in 10 Teile geteilten Geraden die gemessenen Werte auf, so drückt sich jenes Gesetz für die Gaslösungen dahin aus, daß die einzelnen Punkte für die Werte der Eigenschaft an den Lösungen in der Geraden liegen, welche die Werte der freien Bestandteile miteinander verbindet. Hierbei ist zu beachten, daß man solche spezifische Eigenschaften, die auf die Gewichtseinheit bezogen sind, auch für Lösungen auswertet, deren Zusammensetzung nach Gewicht bestimmt ist, und ebenso im Falle der Beziehung auf der Eigenschaft die Volumeinheit die Zusammensetzung nach Volum ansetzt.

Ein einfaches Beispiel bietet das Volum selbst, falls Druck und Temperatur konstant erhalten werden. Untersucht man die Volume der verschiedenen Lösungen aus *A* und *B*, die in der beschriebenen Weise hergestellt sind, so findet man immer das Volum der Lösung gleich der Summe der Teilvolume der Bestandteile. Ist also *a* das Volum von *A* und ersetzt man folgeweise je ein Zehntel davon durch ein gleiches Volum von *B*, so bleibt das Gesamtvolum unverändert,

falls kein neuer Stoff gebildet wird. Alle Punkte liegen somit auf gleicher Höhe und das Gesamtbild ist wie Fig. 54 zeigt.

Findet dagegen die eine Aenderung des Gesamtvolums statt, so daß an Stelle der horizontalen Geraden eine irgendwie anders gestaltete

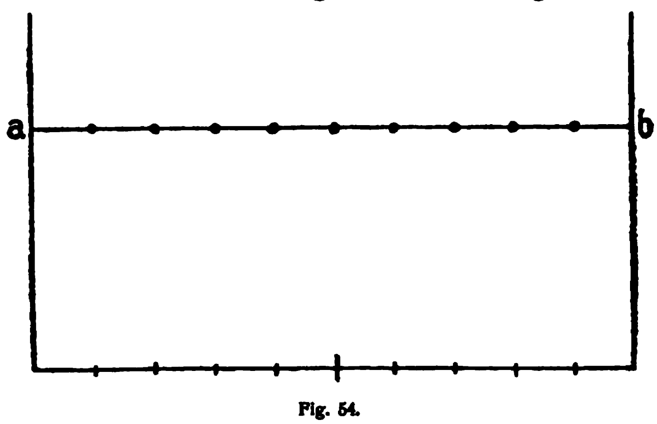


Fig. 54.

Linie entsteht, so liegt die Bildung eines neuen Stoffes vor.

Der umgekehrte Schluß ist nicht immer zutreffend. Es gibt Fälle, wo trotz der Bildung eines neuen Stoffes das Gesamtvolum unverändert bleibt. Dann aber zeigen andere Eigenschaften eine Abweichung von dem Lösungsgesetz für Gase, und zwar im allgemeinen alle spezifischen Eigenschaften, die einer Veränderung fähig sind.*)

*) In diesem Falle liegt eine Ausnahme von dem Gesetze vor, daß bei einer stofflichen Veränderung alle Eigenschaften gleichzeitig andere Werte annehmen. Wie

Zeigt sich an keiner Eigenschaft eine Abweichung von dem einfachen Summengesetz, so ist damit nachgewiesen, daß kein neuer Stoff entstanden ist.

Liegt der Fall nicht so einfach, wie eben angenommen, so haben wir im allgemeinen folgende Darstellung. Es sei *a* der Wert der Eigen-

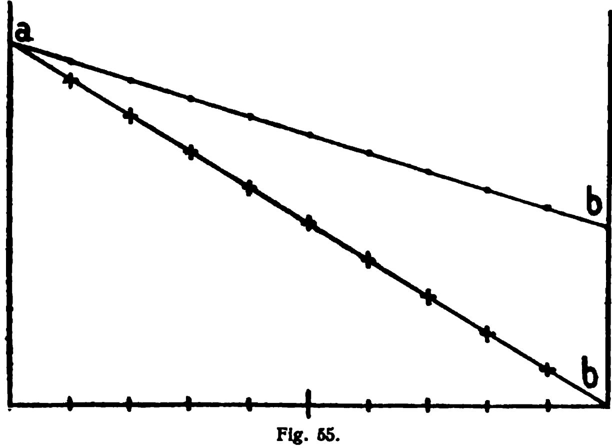


Fig. 55.

schaft von reinem *A* und *b* der Wert von reinem *B*. Dann wird diese Eigenschaft bei allen Lösungen aus *A* und *B* Werte haben, die durch die Punkte der Linie *ab* bezeichnet werden, Fig. 55.

Es kann hierbei auch natürlich vorkommen, daß die Eigenschaft für eines der Gase den Wert

---

bekannt, behalten auch Masse und Gewicht unter allen Umständen, auch bei den weitgehendsten stofflichen Veränderungen ihre Werte unverändert bei. In diesem besonderen Falle kommt auch dem Volum diese Eigentümlichkeit zu.

Null hat (wenn z. B. eines der Gase farbig, das andere farblos ist). Dann liegt einer der Punkte *a* oder *b* in der Abszissenlinie, wie dies in Fig. 55, die untere Linie darstellt.

Die Form, welche die Linie der Eigenschaften im Falle annehmen wird, daß eine Verbindung die Bildung eines reinen neuen Stoffes eintritt, läßt sich angeben, wenn man sich überlegt, daß dieser neue gasförmige Stoff beiderseits Lösungen mit den ursprünglichen Gasen bilden muß. Wir können uns dann nämlich alle vorkommenden Gasgebilde aus dem neuen Gase nebst einem Ueberschusse von *A* oder von *B* entstanden denken und sie werden daher die entsprechenden Eigenschaften haben müssen. Gehen wir von der Einheit *A* aus und fügen zunächst eine kleine Menge *B* hinzu, so wird diese mit *A* vollständig in den neuen Stoff übergehen, den wir *AB* nennen wollen. Das entstandene *AB* bildet mit dem noch unverändert gebliebenen *A* eine Lösung, auf welche die bekannten Gesetze Anwendung finden. Fügt man weiteres *B* hinzu, so tritt das gleiche ein, nur daß der Anteil von *AB* gegen *A* vermehrt ist. Fährt man so fort, so muß man schließlich an einen Punkt kommen, wo alles *A* mit *B* in Verbindung getreten ist, ohne daß etwa bereits *B* im Ueberschusse vorliegt. Dann besteht das Gasgebilde aus dem reinen neuen Stoff *AB*. Bei weiterem Zufügen von *B* entstehen Lösungen von *AB* und *B*, und das Ende der Reihe ist reines *B*.

Hieraus ergibt sich, daß die ganze Zeichnung, welche die Wechselwirkung zwischen *A* und *B* darstellt, sich zusammensetzt aus zwei Teilen, von denen jeder entsprechend Fig. 55 durch eine Gerade dargestellt ist. Beide Gerade schneiden sich

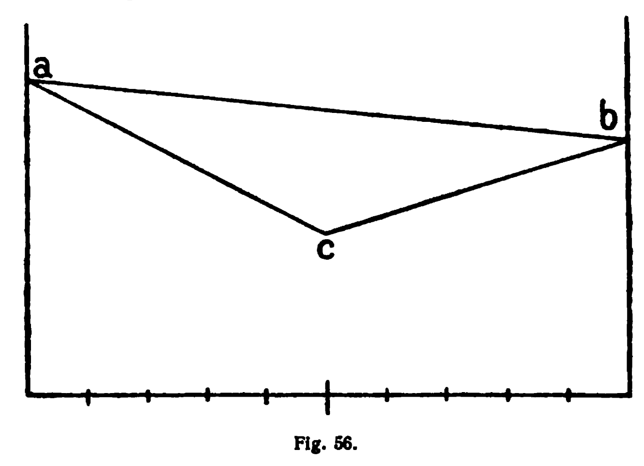


Fig. 56.

unter einem bestimmten Winkel, Fig. 56, *a c b*, denn wäre die eine eine Fortsetzung der anderen, so wäre die Eigenschaft des Gases *AB* die einer bloßen Lösung der beiden Gase, was wir als nicht zutreffend vorausgesetzt hatten.

Ob im übrigen beide Teile der Figur beide Gerade in einem Sinne oder im entgegengesetzten geneigt sind, wie Fig. 57 andeutet, hängt von den besonderen Werten der untersuchten Eigenschaft ab.

Die Untersuchung der wirklichen Fälle führt in der Tat meist zu Gestalten der beschriebenen Art. Zuweilen findet man aber an Stelle der Ge-

raden gekrümmte Linien, die insgesamt zwar ein Bild geben, welches der Fig. 56 ähnlich ist, aber an Stelle des scharfen Knickes beim Treffpunkt der beiden Geraden eine Abrundung zeigen. Derartige Fälle zeigen auch bei Scheidungsoperationen ein abweichendes Verhalten, das man dar-

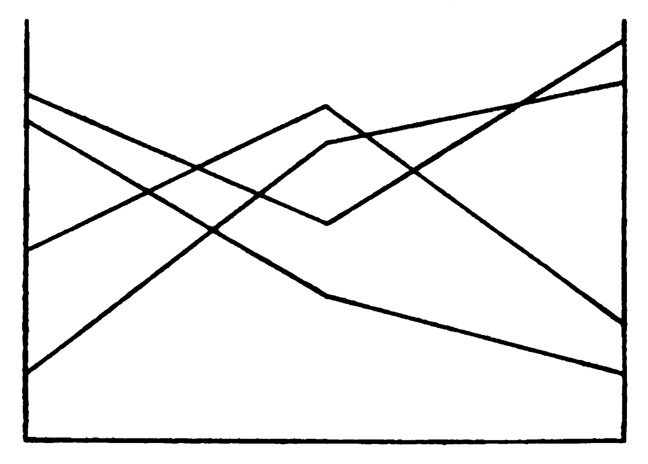


Fig. 57.

auf zurückgeführt hat, daß die Verbindung der beiden Stoffe A und B zu AB nicht vollständig ist, sondern daß neben der Verbindung AB noch unverbundene Anteile von A und B bestehen können, welche insgesamt eine Lösung bilden. Die Erörterung dieser schwierigeren Fälle wird hier nicht vorgenommen; zurzeit beschränken wir uns ausdrücklich auf solche Fälle, bei denen die Verbindung von A und B bei geeignetem Verhältnis praktisch vollständig ist.

Die Energie. Eine Eigenschaft, welche jedem Stoff zukommt, und welche daher auch für jedes Gas einen bestimmten Wert hat, ist der Energieinhalt. Zwar können wir seinen Gesamtwert nicht bestimmen, da es einen energiefreien Stoff nicht gibt; wohl aber können wir die Unterschiede des Energieinhaltes messen, die gegebenen Unterschieden des Zustandes irgendeines Gebildes zukommen. Fast immer kann man den Versuch so leiten, daß dieser Energieunterschied als Wärme zum Vorschein kommt, und die Messung der aus- oder eintretenden Wärmemengen gibt uns unmittelbar den gesuchten Unterschied.

Auch für die gesamte Energie gilt das Gesetz, daß sie in einer Gaslösung sich als die Summe der Teilenergien der Bestandteile darstellt. Hierzu kommt, daß die bloße Volumänderung eines Gases ohne Leistung äußerer Arbeit gleichfalls keine Aenderung der Gesamtenergie bedingt. Dies hat zur Folge, daß beim Zusammenbringen von Gasen, die nur Lösungen, nicht aber Verbindungen bilden, niemals eine Wärmeabgabe oder -aufnahme, allgemein eine „Wärmetönung“ eintritt, vorausgesetzt natürlich, daß Druck und Temperatur gleich waren. Umgekehrt ist also das Auftreten einer Wärmetönung beim Vermischen zweier Gase ein sicheres Zeichen für das Eintreten eines chemischen Vorganges im engeren Sinne, d. h. für die Bildung eines neuen Stoffes.

Die zeichnerische Darstellung dieser Verhältnisse gestaltet sich daher ganz ähnlich den früher

beschriebenen allgemeinen Verhältnissen. Ist *a*, Fig. 56, die Energie des Gases *A* und *b* die von *B*, so werden alle Lösungen von *A* und *B* Energien haben, welche durch die entsprechenden Punkte der Geraden *ab* dargestellt werden. Bildet sich dagegen eine Verbindung *AB*, so wird es sich um zwei Gerade *ac* und *cb* handeln, die unter einem Winkel zusammentreffen. In den meisten Fällen liegt der Scheitel dieses Winkels unterhalb der Verbindungsgeraden, Fig. 56 als Ausdruck der Tatsache, daß die meisten Vorgänge zwischen Gasen unter Austritt von Energie erfolgen. Hierdurch wird zunächst die Temperatur des Gebildes erhöht, und um die frühere Temperatur wieder herzustellen, muß eine entsprechende Wärmemenge entzogen werden. Daher kann man auch, wenn es sich nur um den Nachweis, nicht die genaue Messung einer Wärmetönung handelt, einfach die Temperatur des Gases nach dem Vermischen von *A* und *B* beobachten. Ist sie dieselbe wie vorher, so liegt eine Lösung vor; ist sie eine andere, so hat man es mit einer Verbindung zu tun.

Gesetz der konstanten Verhältnisse. Aus der Darstellung des Vorganges bei der Entstehung der Verbindung *AB* aus den Stoffen *A* und *B* geht hervor, daß diese Verbindung aus *A* und *B* nach bestimmten Verhältnissen des Volums und somit auch des Gewichtes sich bildet. Dies gilt zunächst für den einzelnen Versuch. Sodann können wir schließen, daß das Verhältnis, welches

der eine Versuch ergeben hatte, bei allen wiederholten Versuchen unter gleichen Umständen sich wiederfinden wird. Denn die Voraussetzung war ja, daß *A* und *B* reine Stoffe, d. h. solche mit ganz bestimmten spezifischen Eigenschaften sind. Dasselbe gilt für die Verbindung *AB*. Da nun die Eigenschaften Funktionen der Zusammensetzung sind, so bedingt die Konstanz der Eigenschaften von *AB* auch die Konstanz des Verhältnisses, in welchem *A* und *B* zu *AB* zusammentreten.

Es ist zunächst die Frage zu beantworten, ob dies Verhältnis bei anderen Temperaturen und Drucken das gleiche bleiben wird. Die Antwort hat innerhalb eines gewissen Umfanges bejahend zu lauten, und zwar auf Grund folgender Ueberlegungen.

Ein reiner Stoff ist ein solcher stets innerhalb eines endlichen Umfanges von Drucken und Temperaturen; es gibt mit anderen Worten für jeden reinen Stoff Grenzen des Druckes und der Temperatur, innerhalb deren er nicht die Eigenschaften einer Lösung annimmt. Hieraus geht hervor, daß auch der Stoff *AB* innerhalb eines bestimmten Gebietes sich als reiner Stoff verhalten muß. Das heißt, bei Scheidungsversuchen durch Phasentrennung wird er sich hylotrop verhalten und vollständig in andere Formarten oder Phasen übergehen. Dies ist aber nur ein anderer Ausdruck dafür, daß in diesem Gebiete der Stoff *AB* aus *A* und *B* in konstantem Verhältnisse gebildet wird. Denn wäre das Verhältnis z. B.

mit der Temperatur veränderlich, so daß etwa bei höherer Temperatur weniger *A* und mehr *B* zusammentreten würden, so könnten wir *AB* bei dieser Temperatur bilden und es dann in reinem Zustande auf die frühere Temperatur abkühlen. Wenn es dort seine frühere Zusammensetzung annähme, müßte es eine entsprechende Menge von unverbundenen *B* ausscheiden, d. h. in eine Lösung übergehen. Dies widerspricht aber der Voraussetzung, daß *AB* ein reiner Stoff ist, denn ein solcher behält seinen Charakter trotz der Temperaturverschiebung bei. Folglich muß *AB* bei allen Temperaturen und Drucken seines Beständigkeitsgebietes die gleiche, konstante Zusammensetzung haben.

Man nennt dies Gesetz das Gesetz der konstanten Proportionen oder der konstanten Verhältnisse. Es ist hier zunächst für Gase bewiesen worden. Es ist gezeigt worden, daß der Begriff des reinen Stoffes bereits die Voraussetzung enthält, daß seine Zusammensetzung aus seinen Bestandteilen innerhalb seines Beständigkeitsgebietes unveränderlich ist. Da nun diese Ueberlegung die gleiche bleibt, wenn statt der reinen Stoffe in Gasform solche in flüssiger oder fester Form betrachtet werden, so gilt der Beweis allgemein. Mit anderen Worten: Da die Formart nicht unter den Voraussetzungen und Schlüssen des obigen Beweises vorkam, so ist der Beweis unabhängig von der Formart und daher für alle Formarten gültig. Wir sprechen ihn daher allgemein aus:

Entsteht aus zwei reinen Stoffen *A* und *B* ein zusammengesetzter reiner Stoff *AB*, so ist das Verhältnis der Gewichte von *A* und *B*, welches zur Bildung von *AB* erforderlich ist, innerhalb des gemeinsamen Beständigkeitsgebietes der drei Stoffe unveränderlich.

Der zweite Fall. Es sind noch die Fig. 40, II und III, S. 314 dargestellten Fälle zu erledigen, die bisher nicht ausdrücklich besprochen worden sind.

Um in diesen Fällen zu entscheiden, ob man es mit einer Lösung oder einer gasförmigen Verbindung zu tun hat, braucht man nur die eben erörterten Hilfsmittel auf das mittlere, gasförmige Gebiet anzuwenden, innerhalb dessen sich die Verbindung, falls eine entsteht, vorfinden muß. Ergeben diese Proben ein positives oder negatives Resultat, so ist auch die allgemeine Frage in gleichem Sinne erledigt.

Eine gleiche Bemerkung bezieht sich auf alle späteren Fälle von ähnlicher Beschaffenheit. Es wird also ausreichend sein, nur den einfachsten Fall allgemein zu untersuchen, da seine Anwendung auf die Sonderfälle sich ohne weiteres ergibt.

Zwei Flüssigkeiten. Dem eben Bemerkten gemäß genügt für die Erledigung der zweifelhaften Fälle bei Flüssigkeiten die Erörterung des einfachsten Falles, daß bei allen Verhältnissen von *A* und *B* nur eine flüssige Phase besteht, daß

mit anderen Worten die etwaige Verbindung in allen Verhältnissen sowohl in *A* wie in *B* löslich ist.

Da bei Flüssigkeiten die einfachen Gesetze der Gaslösungen keine Geltung mehr haben, so versagt zunächst das Kennzeichen, welches wir bei Gasen in der Abweichung von diesen Gesetzen besaßen. Es werden mit anderen Worten die Eigenschaften der flüssigen Lösungen sich im Bilde nicht mehr durch gerade Linien ausdrücken lassen, welche die Eigenschaftswerte der Bestandteile verbinden, sondern an deren Stelle werden mehr oder weniger gekrümmte Linien auftreten.

Indessen bleibt ein wesentlicher Punkt übereinstimmend mit dem früheren Falle. Bei stetiger Aenderung des Mengenverhältnisses zwischen *A* und *B* wird es einen bestimmten Wert geben, bei welchem weder *A* noch *B* im Ueberschusse ist, und die ganze Flüssigkeit aus dem reinen Stoffe *AB* besteht. Prüft man also eine genügende Anzahl hinreichend nahe beieinanderliegender Gebilde, die aus *A* und *B* in wechselnden Verhältnissen bestehen, so werden diese sich im allgemeinen beim Destillieren oder Gefrieren, bzw. Kristallisieren wie Lösungen verhalten, und nur das Gebilde, welches die beiden Bestandteile im Verbindungsverhältnisse enthält, wird die Eigenschaften eines reinen Stoffes zeigen. Hierbei würde es allerdings vom Zufalle abhängen, ob unter den experimentell hergestellten Zusammensetzungen genau die dem Verbindungsverhältnis

entsprechende getroffen worden ist. Je näher aber die Lösungen ihrer Zusammensetzung nach diesem Verhältnisse liegen, um so mehr überwiegt der reine Stoff *AB* gegenüber der aufgelösten Beimischung. In gleichem Maße nähert sich auch das Verhalten der Lösung dem des reinen Stoffes, d. h. die Temperatur, bei welcher der Uebergang in die andere Formart durchgeführt werden kann, bewegt sich in immer engeren Grenzen. Man wird also zunächst die Untersuchung in weiteren Stufen vornehmen und zwischen die Stufen, welche die konstantesten Siede- oder Gefriertemperaturen zeigen, engere Stufen einschalten, bis man das Verhältnis gefunden hat, welches einen völlig hylotropen Uebergang zeigt.

Dieses allgemeine Verfahren setzt allerdings voraus, daß durch die Temperaturverschiedenheiten, die man zum Destillieren oder Erstarren braucht, nicht die Beständigkeitsgrenze eines der betrachteten Stoffe überschritten wird. Es ist daher von theoretischer Wichtigkeit, zu fragen, ob man nicht auch bei k o n s t a n t e n Bedingungen die Aufgabe lösen kann. Die Frage läßt sich bejahend beantworten.

Da nämlich in dem Punkte, der dem Verbindungsverhältnisse entspricht, zwei wesentlich verschiedene Arten von Flüssigkeiten aneinander grenzen, so wird man bezüglich der Eigenschaften der Flüssigkeiten keinen stetigen Uebergang an dieser Stelle erwarten dürfen. Trägt man nämlich, Fig. 57, die Werte irgendeiner Eigenschaft,

z. B. des Volums, als Funktion der Zusammensetzung in bezug auf *A* und *B* ab, so wird die Linie zwischen *A* und der reinen Verbindung *AB* zwar keine Gerade sein, und ebensowenig die Linie zwischen *AB* und *B*, doch werden sie in ihrem ganzen Verlaufe stetig sein. In dem Punkte *ab* aber werden sich diese beiden Linien, welcher Form sie auch sonst sein mögen, unter einem endlichen Winkel schneiden oder sie werden einen Knick ergeben. Wie groß dieser Winkel ist, hängt von der Beschaffenheit der Stoffe *A* und *B* sowie von der untersuchten Eigenschaft ab. Ist also in einem gegebenen Falle der Winkel so klein, daß man ihn nicht mit Sicherheit als solchen erkennen kann, so kann man immer hoffen, bei der Untersuchung irgendeiner anderen Eigenschaft einen Winkel zu finden, welcher nachweisbar über die möglichen Versuchsfehler hinausgeht. So wird man grundsätzlich dieses Problem immer als lösbar ansehen dürfen.

Man wird also im allgemeinen bei der Bildung chemischer Verbindungen aus den flüssigen Lösungsbestandteilen durch die Aufzeichnung der Eigenschaften gegen die Zusammensetzung Linien wie Fig. 56, *acb* erhalten, nur sind an Stelle der Geraden mehr oder weniger gekrümmte Verbindungslinien zwischen den Punkten zu erwarten, welche die Eigenschaften der reinen Stoffe, der Bestandteile, wie der Verbindung darstellen. Je nach dem Falle können hierbei sehr mannigfaltige Einzelformen entstehen, von denen in Fig. 57 einige ange-

geben sind. Zu allen diesen Formen hat man noch ihre Umkehrungen von unten nach oben zu rechnen.

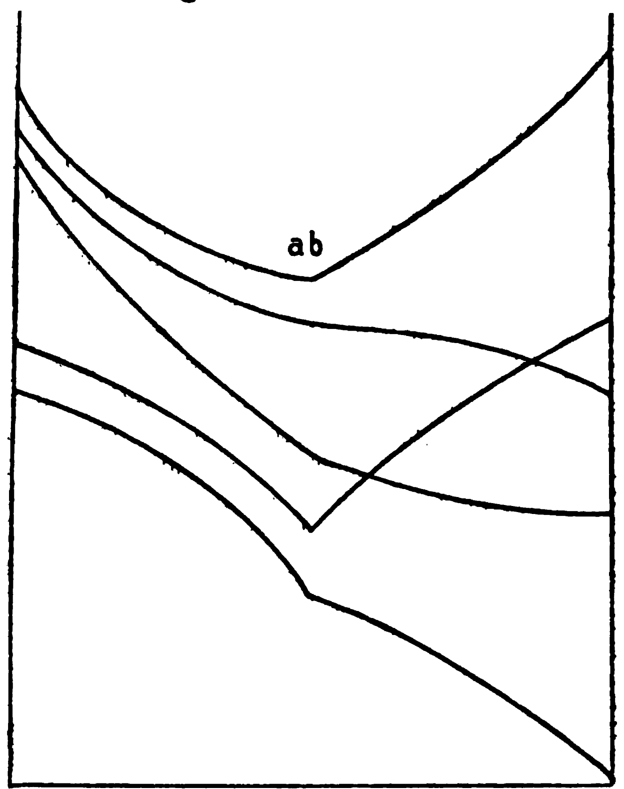


Fig. 58.

Am günstigsten liegen die Verhältnisse, wenn die Eigenschaft der Verbindung außerhalb der Werte liegt, die durch sich an den Bestandteilen finden. Dann ist ein größter, bzw. kleinster Wert der fraglichen Eigenschaft bei dem Mengen-

verhältnis zu erwarten, welches der Verbindung entspricht. Und zwar trifft dies um so mehr zu, je größer der Unterschied zwischen dem Mittelwert der Bestandteile und dem tatsächlichen Wert

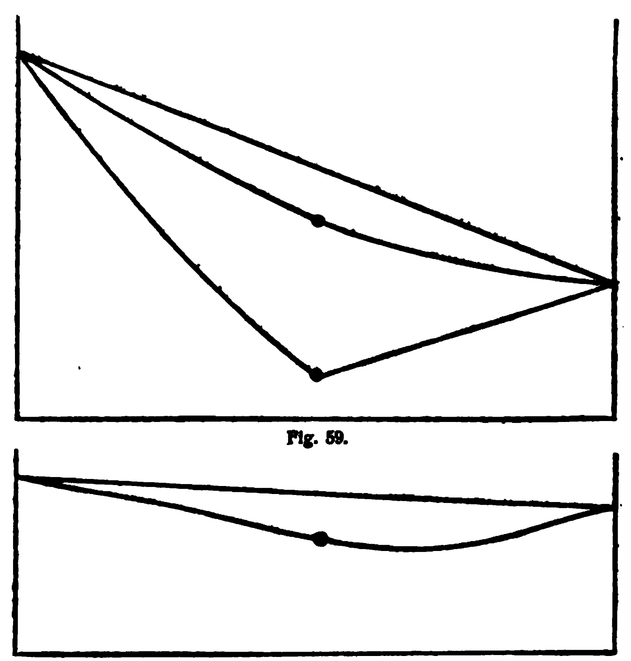


Fig. 59.

Fig. 60.

an der Verbindung ist, wie sich dies bei der Betrachtung der Fig. 58 unmittelbar ergibt. Ist andererseits die Abweichung gering, so kann unter Umständen die Krümmung der Linien so liegen, daß ein Maximum oder ein Minimum an einer benachbarten Stelle entsteht, die nicht genau dem Verhältnis der Verbindung entspricht, Fig. 59.

Diese Betrachtungen gelten unter der Voraussetzung, daß die Verbindung *AB* sich vollständig bildet, wenn ihre Bestandteile in den erforderlichen Verhältnissen anwesend sind. Bereits bei Gasen zeigten sich indessen Fälle, wo statt der Verbindungsgeraden gekrümmte Linien und statt der exakten Winkel abgerundete Ecken auftraten. Die Erklärung solcher Fälle wird, wie bereits angedeutet, in dem Umstande gesucht, daß die Bestandteile sich nicht vollständig zu der Verbindung vereinigen, auch wenn sie im richtigen Verhältnisse vorhanden sind, sondern daß sich ein sog. homogenes Gleichgewicht zwischen den drei beteiligten Stoffen, den beiden Bestandteilen *A* und *B*, und der Verbindung *AB* ausbildet, welches vom Drucke und der Temperatur sowie von den Verhältnissen der Bestandteile abhängig ist. Der gleiche Fall kann auch bei flüssigen Lösungen eintreten, die eine Verbindung bilden. Da gerade in solchen Fällen, wo die Eigenschaften der Verbindung vom Mittelwert der Bestandteile nicht erheblich abweichen, derartige unvollständige Reaktionen vorzuliegen pflegen, so entsteht durch diesen Umstand eine doppelte Unbestimmtheit und tatsächlich sind die hier auftretenden Fragen von der heutigen Wissenschaft noch vielfach unbeantwortet geblieben.*)

---

*) Man hat früher vielfach angenommen, daß, wenn in der Reihe der Lösungen von allen Zusammensetzungen ein Wert einer Eigenschaft durch ein Maximum oder Minimum geht, diesem Punkte das Statthaben einer chemischen Ver-

Zwei feste Stoffe. Bei festen Stoffen kann die eben behandelte Frage nicht auftreten, weil bei ihnen allgemein eine Phasenänderung an der

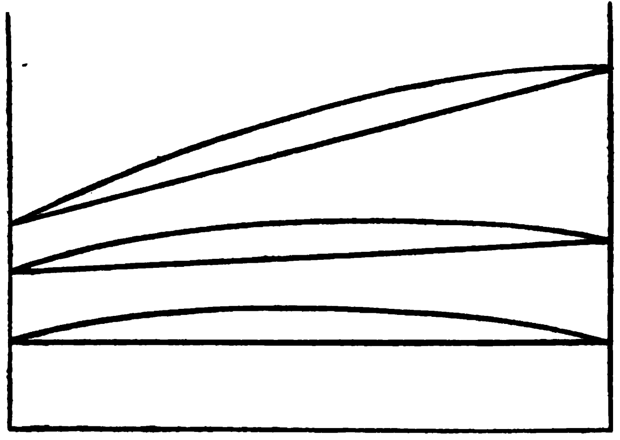


Fig. 61.

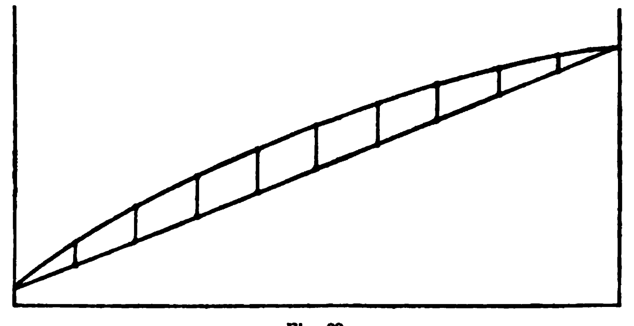


Fig. 62.

---

bindung entspreche. Indessen sieht man an Fig. 61 alsbald ein, daß, wenn die Linie der Eigenschaften keine Gerade ist, ein Maximum oder Minimum jedenfalls eintreten muß, falls die Werte der Eigenschaften bei A und B gleich sind,

Stelle stattfindet, wo das Verhältnis der Bestandteile durch den Wert des konstanten Verbindungsverhältnisses der neu entstandenen Verbindung geht.

Analytische Vorgänge. Den Gegenstand der nachfolgenden Erörterungen wird die Frage bilden: wodurch ist die Ueberschreitung des Beständigkeitsgebietes irgendeines reinen Stoffes unzweideutig gekennzeichnet? Die Folge einer solchen Ueberschreitung ist, daß der fragliche Stoff sich in eine Lösung oder in ein Gemenge verwandelt. Der erste Fall tritt notwendig ein, wenn es sich um Gase handelt, da solche nie Gemenge geben können. Der zweite Fall ist der typische bei festen Stoffen. Flüssigkeiten können beide Fälle ergeben. Ueberschreitungen werden durch Aenderung des Druckes und der Temperatur bewirkt.

Falls bei der Ueberschreitung des Beständigkeitsgebietes ein Gemenge entsteht, kann es durch die S. 81 beschriebenen Kennzeichen alsbald erkannt werden. Am ersten machen sich natürlich die optischen Erscheinungen geltend: der betref-

---

und daß ein solches um so wahrscheinlicher ist, je weniger beide voneinander abweichen. Mit viel mehr Recht kann man auf den Ort der chemischen Verbindung einen Schluß ziehen, wenn man die maximale Abweichung der Eigenschaft vom Mittelwert aufsucht, wie dies in Fig. 62 angedeutet ist. Doch ist eine Sicherheit gegenwärtig auch auf diesem Wege nicht zu erlangen.

fende Stoff trübt sich, wenn er vorher durchsichtig war; auch können Aenderungen der Farbe und des sonstigen Aussehens eintreten. Allerdings gibt es Fälle, wo die ununterstützte Beobachtung mit bloßem Auge für die Entscheidung nicht ausreicht; hier hilft das Mikroskop sehr oft aus, namentlich wenn es sich um das Auftreten oder Verschwinden fester Stoffe handelt.

Man wird also im allgemeinen die Frage als beantwortet ansehen können, wenn bei der Ueberschreitung ein Gemenge entsteht.

Entsteht eine Lösung, so handelt es sich um folgende allgemeine Verhältnisse. Wenn sich ein reiner Stoff in eine Lösung verwandelt, so ist dieser Vorgang nie ein plötzlicher und vollständiger, wie etwa die Umwandlung aus einer Formart in die andere. Vielmehr kann man überhaupt im allgemeinen nicht einen bestimmten Punkt angeben, der das Gebiet des reinen Stoffes von dem der aus ihm entstehenden Lösung trennt, sondern es läßt sich nur annähernd ein Punkt bestimmen, in welchem der Nachweis des eingetretenen chemischen Vorganges mit Sicherheit erbracht werden kann. Dieser Punkt hängt von der Genauigkeit der analytischen Hilfsmittel ab und aus allgemeinen Gründen wird man sogar behaupten dürfen, daß es absolut reine Stoffe überhaupt nicht gibt, weil kein bekannter Unstetigkeitspunkt das Gebiet des sog. reinen Stoffes von dem der aus ihm entstehenden Lösungen trennt. Praktisch hat indessen die Unterscheidung des

Beständigkeitsgebietes von dem der Unbeständigkeit ihre Bedeutung, da meist das Gebiet, wo die experimentellen Nachweise etwa vorhandener Zersetzung versagen, erkennbar genug von dem getrennt ist, in welchem sie positive Ausweise geben. Es gibt mit anderen Worten große Gebiete, in denen eine etwaige Zersetzung äußerst kleine Werte hat, und der Uebergang zu endlichen Werten findet bei einer verhältnismäßig kleinen Verschiebung von Temperaturen und Drucken statt.

Durch diese Stetigkeit des Ueberganges und das Vorhandensein homogener Gleichgewichte werden die S. 331 ff. dargelegten Kriterien auf Grund von Phasenbildern meist unanwendbar; denn es ist dort bereits wiederholt hervorgehoben worden, daß die endlichen Winkel und Knicke, die beim Uebergange von einem Teil des Bildes zum anderen an solchen Stellen auftraten, denen die Bildung neuer Stoffe entsprachen, durch das Bestehen homogener Gleichgewichte abgerundet und ihres Wertes als Kennzeichen neuer Stoffe mehr oder weniger beraubt werden.

Es ist demnach zu untersuchen, welche Kennzeichen noch anwendbar bleiben. Das gesamte Material läßt sich wiederum nach dem Gesichtspunkte der beteiligten Formarten ordnen, und wir haben demgemäß den Uebergang reiner Gase, Flüssigkeiten und fester Stoffe in entsprechende Lösungen zu betrachten, wobei die Lösungen notwendig die gleiche Formart haben, wie der reine Stoff. Da wir bei festen Stoffen Lösungen nicht

in Betracht ziehen, bleiben nur Gase und Flüssigkeiten übrig.

Gase. Entsteht aus einem reinen Gase eine gasförmige Lösung, so läßt sich ein solcher Vorgang im allgemeinen daran experimentell erkennen, daß die einfachen Gasgesetze ihre Geltung verlieren. Nehmen wir beispielsweise an, daß das betrachtete Gas sich durch Erhitzen in eine Gaslösung verwandelt, wobei die neu entstehenden Gase ein anderes Volum haben, als das verschwindende, so wird sich folgendes zeigen. Solange die Temperatur noch im Beständigkeitsgebiete bleibt, folgt das Gas dem Boyleschen wie dem Gay-Lussacschen Gesetze. Tritt es in das Zersetzungsgebiet, so wird der Ausdehnungskoeffizient größer als 1/273, falls die Zersetzungsprodukte einen größeren Raum einnehmen, als das ursprüngliche Gas, und umgekehrt. Im gleichen Falle macht sich auch eine Abweichung vom Boyleschen Gesetze geltend, indem das Gas stärker zusammendrückbar und stärker ausdehnbar durch Vermehrungen bzw. Verminderungen des Druckes erscheint, als dem Gesetze entspricht.

Ob das Gas beim Erwärmen ins Zersetzungsgebiet übergeht, hängt davon ab, ob es bei der Zersetzung Wärme, bzw. Entropie aufnimmt oder ausgibt. Nach der allgemeinen Definition des Gleichgewichts reagiert ein jedes Gebilde auf zwangsweise Verschiebungen in solchem Sinne, daß der Erfolg des Zwanges vermindert wird (S. 129). Kann also das Gas durch einen chemi-

schen Vorgang sein Gleichgewicht ändern, so wird es bei Wärmezufuhr (Temperatursteigerung) die Reaktion vollziehen, welche den Erfolg, die Temperaturerhöhung vermindert. Ist also die Zersetzung mit Wärmeaufnahme verbunden, so wird diese eintreten. Ist umgekehrt die Zersetzung mit Wärmeentwicklung verbunden, so wird das Gas bei höherer Temperatur beständiger werden. Der zweite Fall ist unter den gebräuchlichen Versuchsumständen bei weitem der seltenere; doch gibt es zureichende Gründe für den Schluß, daß derartige Verhältnisse um so häufiger werden, je höher die Temperatur ist.

In gleicher Weise wirkt der Druck. Ist der Uebergang in die Lösung mit einer Volumvermehrung verbunden, so wird die Zersetzung bei abnehmendem Druck um so weiter gehen, je größer man das Volum macht, denn die entsprechende Druckverminderung wird durch die Bildung der Lösung, die einen verhältnismäßig größeren Raum einnimmt, teilweise aufgehoben. Andererseits bewirkt das Eintreten des umgekehrten chemischen Vorganges, daß bei zwangsweiser Volumverminderung der Druck nicht so hoch wird, wie er bei einem reinen Stoffe gemäß dem Boyleschen Gesetze werden würde.

Außer diesen Kennzeichen der entstandenen Gaslösung kann man die S. 160 u. ff. beschriebenen anderen Kennzeichen benutzen. Insbesondere wird durch teilweise Auflösung oder anderweitige Entfernung eines Anteils der Gaslösung (z. B. durch

Diffusion, vgl. S. 161) der Rückstand andere Eigenschaften annehmen, als das ursprüngliche Gas sie besaß. Indessen liegt hier ein wesentlicher neuer Umstand vor, der zwar die grundsätzliche Entscheidung nicht verhindert, wohl aber quantitative Bestimmungen vereitelt. Da sich nämlich, wenn einer der Bestandteile entfernt wird, alsbald in dem Reste chemische Reaktionen vollziehen, durch welche im allgemeinen der fortgenommene Bestandteil wieder teilweise ersetzt wird (dies ist gleichfalls eine Folge des eben ausgesprochenen und angewendeten Prinzips), so kann man zu ganz irrigen Schlüssen über dessen Menge in dem ursprünglichen Gase gelangen, wenn man diesen Umstand nicht in Rechnung zieht. Denkt man sich insbesondere irgend einen Vorgang, durch welchen nur einer der Bestandteile der Lösung entzogen wird, so muß gemäß der eben angegebenen allgemeinen Regel eben dieser Stoff alsbald wieder gebildet werden, und wenn man folgeweise alles von diesem Stoff entfernt, was entsteht, so wird von ihm schließlich eine Menge erhalten, welche gar nicht wirklich, sondern nur potentiell in dem ursprünglichen Gebilde vorhanden war. „Potentiell" bedeutet hier die ganze Menge, welche sich aus den vorhandenen Stoffen bilden könnte, wenn alle Hindernisse beseitigt wären, die sich der Vollständigkeit der fraglichen Reaktion etwa widersetzen könnten.

Diese Betrachtung ist wichtig und findet vielfältige Anwendung auch außerhalb des Sonder-

falles der Gasreaktionen. Wie man sich überzeugt, wenn man sie in solchem Sinne nochmals durchgeht, gilt sie nämlich für alle homogenen Gleichgewichte, ob in Gasen oder in Flüssigkeiten irgendwelcher Art.

Flüssigkeiten. Da es keine allgemeinen quantitativen Flüssigkeitsgesetze gibt, die den Gasgesetzen an die Seite zu stellen sind, so versagen die auf letzteren beruhenden Hilfsmittel zur Unterscheidung von reinen Stoffen und Lösungen bei Flüssigkeiten durchaus. Ebenso wird durch die allgemeinen Verhältnisse die Benutzung der Knickstellen an den Verbindungspunkten der Phasenbilder ausgeschlossen, da diese Stellen infolge des bestehenden homogenen Gleichgewichtes abgerundet erscheinen. Dadurch sind alle Unterschiede zwischen Lösung und reinem Stoff aufgehoben, solange es sich nur um die Eigenschaften der flüssigen Phase handelt, und es kann durch derartige Beobachtungen auf keine Weise entschieden werden, ob und wo eine reine Flüssigkeit aus ihrem Beständigkeitsgebiete heraustritt.

Dagegen führt das Verfahren der teilweisen Abtrennung zum Ziele, welches allerdings in irgendeiner Form die Bildung einer anderen Phase voraussetzt. Ob eine Flüssigkeit beständig ist oder nicht, wird sich durch Destillation im allgemeinen leicht entscheiden lassen, da durch diese die leichter flüchtigen Anteile einer vorhandenen Lösung am ersten entfernt werden, und die Zusammensetzung des Dampfes generell verschieden

von der des Rückstandes ist. Nur im Falle einer ausgezeichneten Lösung trifft dies nicht zu, denn alsdann würde die Destillation hylotrop verlaufen. Hier kann man sich mit einer Aenderung des Druckes helfen, durch welche die ausgezeichnete Lösung diese Eigenschaft verliert.

Das teilweise Erstarrenlassen, durch welches anscheinend gleichfalls eine teilweise Scheidung bewirkt werden könnte, führt nicht zum Ziel. Es handelt sich hier um die Frage, welcher Bestandteil der Lösung sich zuerst ausscheiden wird. Ist es der ursprüngliche Stoff, so wird nach den eben dargelegten Grundsätzen sich dieser aus seinen in der Flüssigkeit übrig gebliebenen Bestandteilen immer wieder neu bilden, und die ganze Flüssigkeit erstarrt hylotrop, läßt also das etwaige Vorhandensein einer Lösung nicht erkennen. Würde sich dagegen einer der Bestandteile zuerst ausscheiden, so würde das Vorhandensein einer Lösung ersichtlich werden. Nun ergibt sich aber aus der Betrachtung des Erstarrungsbildes, daß in jedem Falle die V e r b i n d u n g sich zuerst ausscheiden muß. Um dies einzusehen, betrachten wir wieder das entsprechende Bild, Fig. 63, wo die Abrundung des mittleren Gipfels infolge des homogenen Gleichgewichts bereits eingetragen ist. Da die vorliegende Lösung durch Zersetzung der Verbindung entstanden ist, so ist ihre Zusammensetzung die der Verbindung, und der Verlauf des Experiments, das in einer Abkühlung der Versuchsflüssigkeit besteht, wird durch ein Absteigen

längs der Senkrechten *uu* dargestellt. Das heißt, die zusammengesetzte Schmelzlinie wird notwendig in ihrem mittleren Gipfel getroffen. Es ist daher unmöglich, daß einer der Bestandteile sich in fester Form ausscheidet, da sich unter allen

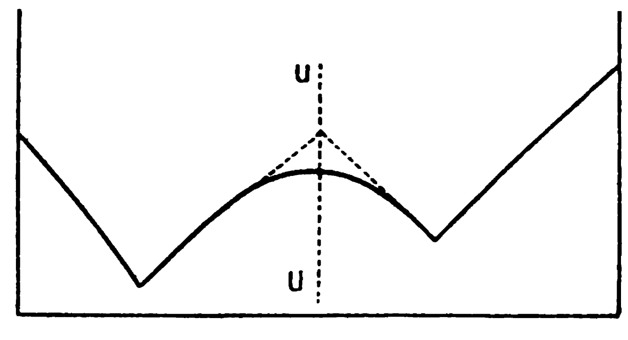


Fig. 63.

Umständen die Verbindung im festen Zustande ausscheiden muß.

Hieraus ergibt sich allgemein, daß die Ermittelung einer Grenze des Beständigkeitsgebietes bei Flüssigkeiten mit Schwierigkeiten verbunden ist und keineswegs immer ausgeführt werden kann.

Feste Stoffe können nur Gemenge liefern, wenn sie ihr Beständigkeitsgebiet überschreiten, und solche sind grundsätzlich immer erkennbar.

Dreifältige Gebilde. Die bisherigen Betrachtungen haben sich auschließlich auf zweifältige Gebilde erstreckt, d. h. auf solche, die

aus zwei reinen Stoffen zusammengesetzt werden können. Aus der großen Mannigfaltigkeit, welche sie ergeben haben, läßt sich ein angenäherter Schluß auf die sehr viel größere Zahl einzelner Fälle und allgemeinerer Beziehungen entnehmen, die bei dreifältigen Gebilden anzutreffen sein werden. Es kann daher an dieser Stelle nicht unternommen werden, auch nur eine Uebersicht der vorhandenen Möglichkeiten zu entwickeln, die Betrachtungen sollen vielmehr auf eine besondere wichtige Gruppe beschränkt werden, welche experimentell am häufigsten in Frage kommt.

Diese Gruppe ist die der Reaktionen zwischen verdünnten Lösungen mit gemeinsamem Lösungsmittel. Die Ursache dieser besonderen Bevorzugung liegt in den folgenden Umständen. Erstens finden sich verdünnte Lösungen sehr häufig in der Natur vor, da beim Entstehen der Stoffe fast niemals einer allein auftritt; sowie aber mehrere sich berühren, können sich auch Lösungen bilden, die bei beschränkter Löslichkeit verdünnt sein werden. Zweitens reagieren gelöste Stoffe sehr viel leichter, als feste; handelt es sich also um die Hervorbringung chemischer Vorgänge, so ist es immer geraten, die teilnehmenden festen Stoffe vorher in Lösung zu bringen.

Es seien nun drei Stoffe *A*, *B* und *C* gegeben, derart, daß sich *A* und *B* in *C* lösen, so sollen die Erscheinungen betrachtet werden,

die sich ergeben, wenn man eine verdünnte Lösung von A in C mit einer verdünnten Lösung von B in C zur Wechselwirkung bringt.

Sind sowohl A wie B von ihrer Sättigung in C unter den Versuchsbedingungen entfernt, so entsteht in dem Falle, daß A und B keinen neuen Stoff bilden, wiederum eine gleichteilige Lösung. Es ist zwar möglich, daß die Löslichkeit eines oder des anderen Bestandteils durch dieses Zusammenbringen der beiden Lösungen so weit vermindert wird, daß sich der entsprechende Stoff als eine neue Phase ausscheidet. Dies kann aber nur eintreten, wenn die eine oder andere Lösung ihrer Sättigung sehr nahe war, ist also durch die gemachte Voraussetzung ausgeschlossen. Außerdem läßt sich ein solcher Fall so leicht erkennen, daß wir ihn weiterhin außer Betracht lassen wollen.

Wenn umgekehrt neue Phasen beim Zusammenbringen zweier verdünnter Lösungen erscheinen, so darf man mit Sicherheit darauf schließen, daß durch die Wechselwirkung von A mit B ein neuer Stoff entstanden ist. Wenn neue Phasen nicht entstehen, so darf man allerdings daraus nicht schließen, daß ein neuer Stoff nicht entstanden ist, denn es kann natürlich der neue Stoff in C gleichfalls so weit löslich sein, daß die Bildung einer neuen Phase nicht eintritt. In einem solchen Falle sind die anderen Hilfsmittel für die Erkennung eines chemischen Vorganges heranzuziehen (s.w.u.). Als allgemeinstes ist hier wieder

die Aenderung der gesamten Energie ins. Auge zu fassen, die sich in Gestalt einer Wärmeentwicklung oder -absorption geltend macht.*)

Von den beiden Möglichkeiten, die hier weiter noch in Frage kommen, den flüssigen und den gasförmigen Lösungen, betrachten wir ausschließlich den ersten Fall, da nur dieser die oben angedeutete praktische Bedeutung hat. Es sollen also die Phasenänderungen bei verdünnten flüssigen Lösungen untersucht werden.

Allgemein ist hier noch zu bemerken, daß die Stoffe durch den Uebergang in den Zustand einer verdünnten flüssigen Lösung ganz ebenso unter einfache, vergleichbare Verhältnisse gebracht werden, wie durch den Uebergang in den Gaszustand. An späterer Stelle wird gezeigt werden, daß diese Aehnlichkeit so weit geht, daß auch eine der Gasgleichung entsprechende allgemeine Zustandsgleichung für gelöste Stoffe gültig ist. Hier werden wir von dieser Beziehung noch keine Anwendung machen, da es sich um die allgemeine Deutung der Phasenerscheinungen handelt und nicht um quantitative Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Phase.

Die Einzelfälle. Grundsätzlich sind unter den gemachten Voraussetzungen drei verschiedene Fälle möglich: die flüssigen Phasen können entweder

---

*) Um sowohl eine positive wie eine negative Aenderung des Wärmezustandes zu bezeichnen, ist das Wort „Wärmetönung“ gebräuchlich geworden. Vgl. S. 346.

ein Gas, oder eine andere Flüssigkeit oder endlich einen festen Stoff ausscheiden. Alle drei Fälle kommen vor, und ein jeder von ihnen gestattet den Schluß darauf, daß unter diesen Umständen ein neuer Stoff entstanden ist. Dieser kann eine Verbindung von *A* und *B* sein; doch ist es ebenso möglich, daß auch das Lösungsmittel *C* in dem neuen Stoff enthalten ist, wie auch, daß der neue Stoff nicht die Summe der Elemente von *A* und *B* enthält, sondern nur einen Teil von ihnen, so daß in der Lösung ein oder mehrere neue Stoffe enthalten bleiben, die neben dem entstanden sind, der sich in Gestalt einer neuen Phase abscheidet.

Mit den Reaktionen zwischen Gasen haben also die in den Lösungen das Uebereinstimmende, daß die Bildung neuer Stoffe sicher erkannt werden kann, wenn sich eine neue Phase von anderer Formart abscheidet. Insofern, als hier bei allen drei Formarten die Möglichkeit des Erkennens vorliegt, während bei Gasen ein etwaiges gasförmiges Produkt nicht als neue Phase auftreten würde, gewähren die Lösungen noch vorteilhaftere Bedingungen für den Nachweis chemischer Vorgänge. Hieraus und aus der technischen Bequemlichkeit in der Handhabung von Flüssigkeiten im Vergleich mit Gasen erklärt sich die oben angedeutete praktische Bedeutung der Lösungen in der experimentellen Chemie.

Gasentwicklung. Wir betrachten zunächst den Fall, daß durch die Wechselwirkung der beiden

Lösungen von A in C und B in C ein Gas entsteht. Ob dieses die Zusammensetzung AB hat, oder sonst auf irgendeine Weise aus den beiden Stoffen und dem Lösungsmittel entstanden ist, hat keinen Einfluß auf das allgemeine Ergebnis, soll also auch nicht in Betracht gezogen werden. Wird zunächst eine sehr kleine Menge von A (wie künftig der Kürze wegen an Stelle der „Lösung von A“ gesagt werden soll) zu einer endlichen Menge von B gefügt, so wird zunächst keine Gasentwicklung zu erwarten sein. Denn alle Gase sind in allen Flüssigkeiten löslich, und so wird es auch das neue Gas in den gemengten Lösungen sein. Gemäß der Voraussetzung, daß die Lösungen verdünnt sind, wird auch die Löslichkeit des neuen Gases von seiner Löslichkeit in dem reinen Lösungsmittel C nicht sehr verschieden sein. Wenn durch Vermehrung von A die Gasmenge so groß geworden ist, daß die Sättigung erreicht ist, so kann sich bei weiterem Zusatz das Gas entwickeln. Notwendig ist dies zunächst nicht, da Uebersättigung eintreten wird, die bei Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten im allgemeinen leicht stattfindet. Da aber eine solche Uebersättigung durch jedes beliebige fremde Gas ausgelöst wird, so kann man ihr Vorhandensein leicht erkennen. Man braucht nur die Probe der gemischten Lösungen mit einem bekannten Volum eines beliebigen indifferenten Gases (z. B. atmosphärischer Luft) zu schütteln und hernach das Volum von neuem zu messen, um aus der ein-

getretenen Volumvermehrung auf das Vorhandensein einer Gasübersättigung schließen zu dürfen.*)

Durch einen weiteren Zusatz von *A* wird auch, wenn man für Aufhebung der Uebersättigung nicht Sorge trägt, im allgemeinen schließlich der labile Zustand erreicht werden, wo die Gasbildung selbsttätig einsetzt. Die entstehende Gasmenge wird sich weiter mit der Vermehrung von *A* vermehren, bis schließlich alles *B* verbraucht ist. Von diesem Punkte an hört die weitere Gasentwicklung auf.

Man kann somit durch die Messung des entstandenen Gases während der Operation des stufenweisen Zusatzes von *A* zu *B* das Verbindungsverhältnis erkennen, in welchem *A* und *B* sich vereinigen oder in irgendeiner anderen Weise aufeinander einwirken.

Ganz die gleichen Betrachtungen finden statt, wenn man umgekehrt verfährt und zunehmende Mengen von *B* auf *A* einwirken läßt.

Flüssige Ausscheidung. Die vorstehenden Betrachtungen lassen sich fast wörtlich wiederholen, falls durch die Wechselwirkung von *A* und *B* (eventuell unter Beteiligung von *C*) eine

*) Hierbei ist natürlich darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Flüssigkeit das indifferente Gas gemäß dessen Löslichkeit auflösen wird, sowie daß der Dampf der Flüssigkeit das Gasvolum gemäß dem Dampfdrucke der Lösung vermehren wird. Doch ist es nicht schwierig, diese Einflüsse auszuschalten oder in Rechnung zu bringen, so daß weiterhin angenommen werden wird, daß diese Umstände bereits berücksichtigt worden sind.

Flüssigkeit entsteht, die sich als besondere Phase ausscheidet. Es wird mit anderen Worten zunächst die Sättigungsgrenze für den neuen Stoff erreicht werden müssen, bevor dieser sich als besondere Phase ausscheiden kann. Da erfahrungsmäßig bei Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten Uebersättigungen nur schwierig und innerhalb sehr enger Grenzen auftreten, so fallen die daher rührenden Verwickelungen fort. Andererseits gibt es auch kein ähnliches allgemeines Mittel, Uebersättigung aufzuheben, wie es im Falle der Gase ein beliebiges indifferentes Gas ist.

Erwähnung verdient auch der hier meist auftretende Fall der örtlichen Fällung. Man beobachtet nämlich beim Zusatze von A zu B, daß zwar in den ersten Augenblicken dort, wo die beiden Lösungen sich berühren, die Ausscheidung der neuen Phase sich durch eine Trübung kennzeichnet; beim Umrühren verschwindet diese aber wieder und die Lösung wird klar.

Dies rührt daher, daß in der Nähe des hineingebrachten Tropfens das Verhältnis von A zu B zunächst viel größer ist, als bei gleichförmiger Verteilung. Es tritt daher dort das ein, was hernach überall eintreten wird, wenn dieses örtliche Verhältnis durch den Zusatz einer größeren Menge von A allgemein erreicht sein wird. Wenn andererseits durch mechanisches Ausgleichen jenes kleine Verhältnis wieder hergestellt wird, so löst sich die örtlich abgeschiedene Phase wieder auf und die Flüssigkeit wird klar.

Das Verbindungsverhältnis von A zu B ist auch in diesem Falle grundsätzlich daran erkennbar, daß die Ausscheidung der neuen Phase aufhört, nachdem dies Verhältnis erreicht ist. Experimentell ist es allerdings viel schwerer zu bestimmen, denn die abgeschiedene Flüssigkeit pflegt mit der Gesamtlösung eine gleichförmige trübe Flüssigkeit, eine Milch oder Emulsion zu bilden, in welcher man die Entstehung einer weiteren Trübung auf Zusatz von A nicht wohl erkennen kann. Doch kann man sich auch hier Maßnahmen vorstellen (Abstehenlassen, Zentrifugieren), durch welche die räumliche Scheidung der vorhandenen Phasen bewirkt und die Erkennung der neuen Fällung ausführbar gemacht wird. Dieses technische Problem zu verfolgen, ist hier nicht unsere Aufgabe, nachdem grundsätzlich seine Lösbarkeit erkannt worden ist.

Feste Ausscheidung. Bei weitem die größte Anzahl der praktisch wichtigen Fälle ist dadurch gekennzeichnet, daß die neue Phase in fester Gestalt sich ausscheidet. Man pflegt eine solche Ausscheidung einen Niederschlag zu nennen, weil die feste Phase fast immer eine größere Dichte hat als die Flüssigkeit, und daher auf den Boden des Gefäßes niedersinkt.

Die allgemeinen Erscheinungen beim stufenweisen Zusatz der einen Lösung zur anderen sind nicht verschieden von denen, die bei der Bildung einer gasförmigen oder flüssigen Phase beschrieben worden sind. Auch hier entsteht zunächst ein

gleichteiliges Gebiet an jedem Ende der Mischungsreihe, welches die Löslichkeit der neu entstehenden festen Phase in dem Lösungsmittel (unter einiger Beeinflussung durch die gelösten Stoffe) zum Ausdruck bringt, und inmitten beider ein Zweiphasengebiet, wo neben der Lösung der Niederschlag vorhanden ist. Jeder Bestandteil wirkt auf den anderen unter Niederschlagbildung bis zu der Grenze ein, die durch das Verbindungsgewicht gegeben ist; ist dieses Verhältnis vorhanden, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher weder *A* noch *B* einen Niederschlag hervorruft, während bei allen anderen Verhältnissen (im Gebiete der beiden Phasen) entweder *A* oder *B* einen Niederschlag bewirkt.

Was die Uebersättigungen anlangt, so treten solche hier leicht und vielfach ein. Es kann sogar Fälle geben, wo eine feste Phase zwar möglich ist, freiwillig aber bei keinem Verhältnis der benutzten Lösungen auftritt. Gewöhnlich gelingt es, durch Vermehrung der Konzentration die metastabile Grenze zu überschreiten, und sind einmal „Keime“ vorhanden, so kann man auch die Uebersättigung von vornherein ausschließen.

In allen Fällen, welcher Formart auch die zweite Phase sein mag, hat man bei drei Bestandteilen zwei Phasen, also noch drei Freiheiten. Ist also über Druck und Temperatur eine Bestimmung getroffen, so hat man nur noch eine Freiheit übrig. Das bedeutet, daß, wenn man die Konzentration von *A* (innerhalb der möglichen

Grenzen) gewählt hat, die von B nicht mehr frei ist, sondern einen ganz bestimmten Wert annimmt und umgekehrt. Von den beiden Verhältnissen $A:C$ und $B:C$ ist also nur eines noch frei (das dritte Verhältnis $A:B$ ist natürlich durch die beiden ersten bereits festgelegt und daher überhaupt nicht unabhängig). In den Gebieten dagegen, in denen die neue Phase noch nicht erschienen ist, besteht eine Freiheit mehr und die Lösung kann innerhalb der entsprechenden Grenzen jede beliebige Zusammensetzung haben.

Die Lösung bleibt gleichteilig. Es sind zum Schlusse noch einige Bemerkungen über den Fall zu machen, daß innerhalb aller möglichen Verhältnisse, in denen man die beiden Lösungen zusammenbringt, keine neue Phase erscheint. Ob dann ein neuer Stoff durch die Wechselwirkung von A und B (eventuell unter Anteilnahme von C) entsteht, wird mittelst ganz ähnlicher Betrachtungen entschieden, wie sie S. 340 über den Fall angestellt worden sind, daß zwei Gase eine gleichteilige Lösung bilden.

Insbesondere sind die Betrachtungen von S. 346 über die Energieverhältnisse unmittelbar anzuwenden. Zwar finden bei der Herstellung von Lösungen aus flüssigen Bestandteilen im allgemeinen Energieänderungen statt, auch wenn kein anderweitiger Grund für die Annahme geltend gemacht werden kann, daß ein neuer Stoff entstanden ist, doch kennzeichet sich die Aehnlichkeit der verdünnten Lösungen mit Gasen ganz besonders

durch den Umstand, daß diese Energieänderungen ohne Bildung eines neuen Stoffes um so geringer werden, je verdünnter die Lösungen sind. Dieses stimmt mit dem Verhalten der Gase überein, welche gleichfalls sich ineinander ohne Wärmetönung lösen, solange ein chemischer Vorgang zwischen ihnen ausgeschlossen bleibt. Findet umgekehrt ein solcher statt, so tritt in der Wärmetönung der verdünnten Lösungen die Energieänderung des chemischen Vorganges verhältnismäßig rein in die Erscheinung.

Außer der Energieänderung kann natürlich jede andere spezifische Eigenschaft dienen, welche durch den chemischen Vorgang eine Aenderung gegenüber dem Mittelwert der entsprechenden Mischung oder Lösung erfährt. Wenn z. B. *A* gefärbt ist, während die entstehende Verbindung farblos ist, so würde man beim Zusatz von *A* zu *B* die Farbe von *A* solange verschwinden sehen, bis das Verbindungsverhältnis erreicht ist. Allgemein wird man bei der Beobachtung einer derartigen Eigenschaft Linien erhalten, wie sie in Fig. 57, S. 345 dargestellt sind und die aus zwei Geraden bestehen, die sich im Punkte des Verbindungsverhältnisses schneiden.

Es soll noch bemerkt werden, daß diese einfachen Verhältnisse in gewissen Fällen nicht angetroffen werden; insbesondere, indem sich an Stelle des bestimmten Winkels im Treffpunkte der beiden Einzellinien abgerundete Formen zeigen. In solchen Fällen ist es eben so wie bei Gasen mög-

lich gewesen, durch die Annahme eines mit Temperatur und Konzentration veränderlichen chemischen Gleichgewichts die beobachteten Tatsachen darzustellen.

Die soeben bei den Lösungen allgemein dargelegten Verhältnisse dienen in sehr ausgedehnter Weise dazu, die Anwesenheit der Stoffe in ihren Lösungen zu erkennen und sie bilden deshalb die Grundlage der analytischen Chemie. Daß man die Lösungen vor den reinen Stoffen bevorzugt, rührt daher, daß man bei ersteren, wenigstens in einem praktisch sehr wichtigen Falle, einfachere und allgemeinere Verhältnisse vorfindet, als bei dem entsprechenden reinen Stoffe. Dies gilt für die Klasse der Salze, die in einem späteren Kapitel definiert und in ihren maßgebenden Eigenschaften gekennzeichnet werden wird. Bei den nicht zum Salztypus gehörigen Stoffen, insbesondere bei den Kohlenstoffverbindungen findet dieser Vorzug der Lösungen nicht statt, und daher benutzt man zu ihrer Erkennung auch die Objekte in möglichst reinem, d. h. in ungelöstem Zustande.

Siebentes Kapitel.

Das
Gesetz der Verbindungsgewichte.

Das Gesetz der konstanten Verhältnisse. Gemäß den Darlegungen des vorigen Kapitels entstehen aus gegebenen Stoffen neue auf zwei Weisen. Entweder, indem mehrere Stoffe in gegenseitige Berührung gebracht werden, oder indem einzelne Stoffe unter Bedingungen gebracht werden, die außerhalb ihres Beständigkeitsgebietes liegen. In beiden Fällen entstehen oft die reinen neuen Stoffe nicht als solche, sondern in Gestalt von Lösungen. Doch ist bereits früher dargelegt worden, daß und wie man aus den Lösungen ihre Bestandteile in reiner Gestalt abscheiden kann. Wir dürfen somit für die nachfolgenden Betrachtungen voraussetzen, daß die neuen Stoffe, die unter den eben genannten Bedingungen entstehen, durch entsprechende Operationen hernach im reinen Zustande hergestellt worden sind.

Für die Gewichtsmengen, in denen solche neue Stoffe aus gegebenen entstehen, gilt nun das Gesetz der konstanten Verhältnisse

(S. 349). Dieses besagt, daß zwischen den Gewichten der Ausgangsstoffe und denen der neu entstandenen oder der Produkte stets ein bestimmtes Verhältnis besteht. Dieses ist von der Natur der beteiligten Stoffe abhängig, nicht aber abhängig vom Drucke, der Temperatur oder irgendwelchen anderen Umständen, unter denen die Stoffe sich umgewandelt haben. Die „Natur" der beteiligten Stoffe ihrerseits ist durch deren Eigenschaften gekennzeichnet, derart, daß Stoffe mit gleichen Eigenschaften als von gleicher Natur angesehen werden. Es gehört mit anderen Worten auch das Gewichtsverhältnis bei chemischen Umwandlungen zu den bestimmten und spezifischen Eigenschaften, durch welche die Stoffe in der Chemie als gleich oder verschieden gekennzeichnet werden.

Betrachten wir zwei Stoffe *A* und *B*, die sich zu einer Verbindung *AB* vereinigen können, indem sie selbst verschwinden und den neuen Stoff *AB* entstehen lassen, so besteht zunächst das Gesetz, daß beim Zusammenbringen dieser beiden Stoffe in einem bestimmten Verhältnis ein neuer reiner Stoff, also weder ein Gemenge oder eine Lösung entsteht. Dieses Verhältnis findet sich aber auch unverändert wieder, wenn man einen reinen Stoff mit den Eigenschaften des Stoffes *AB* auf irgendeine Weise in zwei andere, *A* und *B* umwandeln oder zerlegen kann. Man kann diesen zweiten Satz als eine Folge des ersten unter Benutzung des Gesetzes von der Erhaltung der

Elemente ableiten. Denn wenn man bei der Zerlegung von AB die Elemente A und B in einem anderen Verhältnisse erhielte, als sie für die Verbindung verbraucht werden, so würde man dadurch, daß man A und B erst verbindet und dann die Verbindung zerlegt, mehr A oder B erhalten, als ursprünglich vorhanden gewesen war. Dies würde aber eine Verletzung des Erhaltungsgesetzes sein.

Dieser Beweis ist unter der Voraussetzung geführt worden, daß A und B Elemente sind. Er läßt sich aber auch auf den Fall erweitern, daß A oder B Verbindungen sind. Denn man würde, falls das Gesetz für diese nicht gültig wäre, von der Verbindung A oder B einen Ueberschuß erhalten, und indem man diesen Ueberschuß in seine Elemente zerlegt, hätte man auch von diesen einen Ueberschuß gewonnen. Man kann also ganz allgemein sagen, daß jeder zusammengesetzte Stoff bei der Synthese aus seinen Elementen oder aus geeigneten zusammengesetzten Stoffen zwischen diesen dasselbe Gewichtsverhältnis ergibt, wie bei seiner Analyse in diese. Es gibt also für jeden zusammengesetzten Stoff nur ein ganz bestimmtes Verhältnis seiner Elemente, das sich bei der Analyse wie Synthese geltend macht.

Das Gesetz der konstanten Verbindungsverhältnisse gilt ausschließlich für reine Stoffe, für diese also nur innerhalb ihres Beständigkeitsgebietes, da außerhalb desselben die reinen Stoffe als solche nicht mehr bestehen. Denn der Be-

weis, daß das Verhältnis insbesondere von Verschiedenheiten des Druckes und der Temperatur unabhängig ist, beruht (S. 348) auf der Voraussetzung, daß innerhalb der in Betracht gezogenen Veränderungen das Beständigkeitsgebiet nicht verlassen wird.

Doch muß besonders betont werden, da sich dieser Umstand später als fundamental erweisen wird, daß andererseits das Gesetz der konstanten Verbindungsgewichte für alle reinen Stoffe, ob Elemente oder nicht, gültig ist. Das heißt: wenn überhaupt zwei Stoffe durch chemische Wechselwirkung einen neuen Stoff ergeben, so gibt es auch immer ein Mengenverhältnis dieser beiden Stoffe, bei denen ausschließlich die neue Verbindung als reiner Stoff entsteht, und nicht irgendeine Lösung. Zusammengesetzte Stoffe treten mit anderen Worten ebenso als Ganzes in weitere Verbindungen ein, wie dies mit Elementen der Fall ist. Da (S. 265) die Bestimmung, ob ein gegebener Stoff ein Element ist, oder in dem ganzen zugänglichen Gebiete von Drucken, Temperaturen usw. nie in eine Lösung übergeht, von der Entwicklung der Technik abhängig ist, durch welche z. B. die äußerste Temperatur, der man den Stoff aussetzen kann, bedingt ist, so gibt es keinen absoluten Unterschied zwischen einfachen und zusammengesetzten Stoffen. Also auch in bezug auf die Fähigkeit, mit anderen Stoffen zu zusammengesetzteren sich zu vereinigen, verhalten sich alle reinen Stoffe übereinstimmend, gleich-

gültig, ob sie als zusammengesetzt erkannt sind, oder noch als Elemente gelten müssen.

Wir nennen das eben ausgesprochene Naturgesetz, das auf einer unübersehbaren Anzahl von Beobachtungen beruht, das Gesetz der integralen Reaktionen.

Die Verbindungsgewichte. Seien A, B, C, D usw. eine Anzahl Elemente die untereinander Verbindungen bilden können. Dann seien die Verhältnisse bestimmt, in denen sich ein ein für allemal gewähltes beliebiges Element, z. B. A, mit den anderen verbindet. Es mögen mit anderen Worten die Verbindungsverhältnisse der Stoffe AB, AC, AD usw. festgestellt werden. Wird die Menge von A, die zu jeder dieser Synthesen benutzt wird, gleich Eins gesetzt, so nennen wir die Mengen von B, C, D, die mit der Einheit von A sich verbinden können, deren Verbindungsgewichte in bezug auf A und bezeichnen sie mit $(B)_A$, $(C)_A$, $(D)_A$ usw.

Ebenso wie auf A kann man Verbindungsgewichte in bezug auf B feststellen, d. h. die Gewichtsmengen, die sich mit der Gewichtseinheit von B zu den Verbindungen BA, BC, BD usw. vereinigen. Man erhält so Verbindungsgewichte in bezug auf B, die wiederum durch $(A)_B$, $(C)_B$, $(D)_B$ usw. bezeichnet werden sollen.

Es wird zunächst behauptet, daß $(B)_A \times (A)_B = 1$ ist. In Worten: Das Verbindungsgewicht eines Elements in bezug auf ein zweites hat den rezi-

proken Wert des Verbindungsgewichtes des zweiten Elements in bezug auf das erste.

Der Beweis beruht darauf, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen zusammengesetzten Stoff AB handelt, für welchen das Verhältnis der Gewichtsmengen A und B, aus denen man ihn herstellen oder in die man ihn zerlegen kann, ein bestimmtes ist. Ist a die Gewichtsmenge von A, die man bei einem bestimmten Versuch gefunden hat, und b die Gewichtsmenge von b, so ist nach der Definition $(A)_B = a/b$ und $(B)_A = b/a$, woraus unmittelbar $(A)_B \times (B)_A = 1$ folgt.

Diese Beziehung ist aber zunächst die einzige, welche zwischen den beiden Reihen besteht, da diese im übrigen gar keine gemeinsame Verbindung enthalten. Sind also n-Elemente gegeben, so hat jedes von ihnen $n - 1$ Verbindungsgewichte, nämlich eines für jedes andere Element. Die Anzahl dieser Verbindungsgewichte vergrößert sich noch ins Unbegrenzte, wenn man Verbindungen aus drei und mehr Elementen in Betracht zieht; endlich kommen natürlich nicht nur den Elementen Verbindungsgewichte zu, sondern auch den zusammengesetzten Stoffen, insofern sie mit anderen Stoffen sich zu noch zusammengesetzteren vereinigen können und dabei dem Gesetz der integralen Reaktion gehorchen.

Diese Mannigfaltigkeit wird nun aber außerordentlich vereinfacht durch ein allgemeines Gesetz, welches sich als eine Konsequenz des Ge-

setzes von der Erhaltung der Elemente und des Gesetzes der integralen Reaktion herausstellt.

Ternäre und höhere Verbindungen. Das Gesetz der konstanten Verbindungsverhältnisse läßt sich unmittelbar auf den Fall ausdehnen, daß der zusammengesetzte Stoff aus drei, vier oder beliebig vielen Elementen besteht. Denn die Voraussetzung für dessen Geltung war nur, daß es sich um reine Stoffe, nicht aber die, daß es sich um Elemente handelt. Ist daher der zusammengesetzte Stoff AB fähig, mit dem Element C eine Verbindung ABC zu bilden, so muß wiederum zwischen der Gewichtsmenge von AB und der von C, welche miteinander den reinen Stoff ABC bilden, ein konstantes Verhältnis bestehen.

Ferner aber kann man die ternäre Verbindung ABC auch bilden, indem man die drei Elemente gleichzeitig aufeinander einwirken läßt und die Verhältnisse bestimmt, in denen ein reiner Stoff und keine Lösung entsteht. Hierbei lassen sich gleichfalls die Verbindungsverhältnisse bestimmen, die sich in diesem Falle auf die drei Elemente A, B und C beziehen.

Nun ist die Zusammensetzung von ABC unabhängig von dem Wege, auf welchem es hergestellt ist; man muß daher dieselben Verbindungsverhältnisse (in sachgemäßer Bedeutung) finden, ob man sich auf die Bildung von ABC aus AB und C oder aus A, B und C stützt. Daraus folgt, daß die Menge von AB, welche für eine bestimmte

Menge C erforderlich ist, um die Verbindung ABC zu bilden, gleich der Summe der Mengen von A und B ist, welche auf die gleiche Menge C genommen werden müssen. Es ist mit anderen Worten das Verbindungsgewicht von AB in bezug auf C gleich der Summe der Verbindungsgewichte von A und von B in bezug auf C, beide für die gleiche Verbindung ABC berechnet.

Ganz dieselben Betrachtungen gelten für den Fall, daß man zunächst die Verbindung AC herstellt, und sie durch Vereinigung mit B in ACB verwandelt.

Endlich kann man zuerst BC herstellen, und dieses mit A verbinden.

Da die Beschaffenheit eines Stoffes von der Art seiner Herstellung nicht abhängig ist, so sind die Verbindungen ABC, ACB und BCA als untereinander identisch anzusehen. Daher besteht in allen auch zwischen den Gewichten von A, B und C, die man aus ihnen herstellen kann, oder aus denen man sie herstellen kann, genau das gleiche Verhältnis.

Hieraus läßt sich für den Stoff BC der folgende wichtige Schluß ziehen. Bestimmt man das Verbindungsverhältnis von B in bezug auf A, und ebenso das von C in bezug auf A, so ergeben die Mengen, die sich mit der Einheit von A vereinigen, auch das Mengenverhältnis, in welchem sich B und C miteinander vereinigen, ohne daß A hierbei überhaupt in Betracht kommt. Denn in der Verbindung ABC sind A und B und

C in solchem Verhältnis zusammen, wie sie sich einzeln mit der Einheit von *A* verbinden, da man *ABC* ebensowohl aus *AB* mit *C*, wie aus *AC* mit *B* herstellen kann. Da man andererseits *ABC* aus *BC* mit *A* herstellen kann, so stehen *B* und *C* in *ABC* in dem Verhältnis, in welchem sie sich zu *BC* verbinden können, und dieses Verhältnis ist gleichzeitig das Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte in bezug auf *A*.

Der allgemeine Satz, zu dem man durch diese Betrachtung gelangt, lautet: Bestimmt man die Verbindungsverhältnisse der Elemente *B*, *C*, *D* usw. in bezug auf ein willkürlich gewähltes Element *A*, so geben die so erhaltenen Zahlen auch die Verhältnisse an, in denen sich die Elemente *B*, *C*, *D* usw. untereinander verbinden.

Man kann mit Hilfe dieses Satzes offenbar die Zusammensetzung von Verbindungen bestimmen, die man überhaupt nicht quantitativ analysiert hat. Hat man beispielsweise die Verbindungsverhältnisse $A:B$ und $A:C$ bestimmt, so ergeben diese Zahlen auch das Verbindungsverhältnis $B:C$, ohne daß es nötig wäre, den Stoff *BC* zu analysieren, ja überhaupt herzustellen.

Gegenüber einem solchen Ergebnis stellt man sich alsbald die Frage, wie es möglich ist, über ein Ding etwas zu wissen, das noch gar nicht existiert. Die Antwort liegt darin, daß es sich hier um die Anwendung eines Naturgesetzes handelt. Naturgesetze haben aber allgemein die

Eigenschaft, daß sie noch unbekannte Verhältnisse voraussagen lassen. Wenn ich bei irgendeiner Operation ein Gas erhalte, so werde ich von diesem auch ohne weiteres voraussagen, daß sein Volum sich zwischen 0° und 100° um 0.367 des Volums bei 0° vergrößern wird, vorausgesetzt, daß der Druck konstant gehalten wird, oder daß es bei konstantem Volum seinen Druck in gleichem Verhältnis vermehren wird. Da nämlich alle Stoffe, welche die mechanischen Eigenschaften eines Gases zeigen, bisher auch diese thermischen Besonderheiten gezeigt haben, so darf ich mit wissenschaftlicher Sicherheit, d. h. sehr großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß ein Stoff, von dem ich nichts mehr weiß, als daß er sich mechanisch wie ein Gas verhält, sich auch thermisch wie ein solches verhalten wird.

Die Naturgesetze, von denen man bei den vorstehend durchgeführten Betrachtungen Gebrauch gemacht hat, sind insbesondere das Gesetz von der Erhaltung der Elemente und das Gesetz von der integralen Reaktion zusammengesetzter Stoffe, d. h. das Gesetz, daß solche Stoffe sich mit anderen verbinden, ohne daß dabei ein Ueberschuß eines ihrer Elemente abgeschieden wird. Beide Gesetze sind, wie alle Naturgesetze, auf Erfahrung begründet und können durch die Erfahrung eingeschränkt oder bedingt werden. Zurzeit kann man sie aber noch als durchaus brauchbare Grundlagen für weitere Schlüsse ansehen. Denn der auf ihnen beruhende Schluß von der

Existenz der Verbindungsgewichte ist gleichfalls in ausgedehntester Weise durch die Erfahrung bekräftigt worden. Jeder Nachweis chemischer Verhältnisse, die im Widerspruch mit dem Gesetze der Verbindungsgewichte ständen, würde auch die Notwendigkeit ergeben, die genannten allgemeineren Gesetze in Frage zu ziehen und im Lichte dieser neuen Erfahrungen von neuem zu untersuchen.

Bisher hat die Erfahrung sich noch durchaus in Uebereinstimmung mit dem Gesetze der Verbindungsgewichte erwiesen. Für alle Stoffe, die man bisher als Elemente erkannt hat, hat man auch alsbald ihr Verbindungsgewicht bezüglich eines willkürlich gewählten Elements ermittelt, und es hat sich dann stets gezeigt, daß alle Verbindungen dieses Elements mit beliebigen anderen Elementen sich durch die Verhältnisse der entsprechenden Verbindungsgewichte darstellen ließen. Man kann somit kurz sagen: die Stoffe verbinden sich nur nach Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte; letztere sind spezifische Eigenschaften der Elemente allein und unabhängig von der besonderen Zusammenstellung, in welcher die Elemente sich verbinden.

Von jetzt ab bezeichnen wir mit den großen Buchstaben A, B, C, ... nicht nur qualitativ die Elemente, sondern je ein Verbindungsgewicht derselben.

Die Verbindungsgewichte zusammengesetzter Stoffe. Da die reinen Stoffe unabhängig davon,

ob sie Elemente oder Verbindungen sind, als Ganzes in chemische Verbindungen ein- und aus solchen austreten, so kommt auch ihnen ihr eigenes Verbindungsgewicht zu und es muß die Frage nach dem Werte desselben gestellt und beantwortet werden.

Die Verbindungsgewichte der zusammengesetzten Stoffe sind gleich den Summen der Verbindungsgewichte ihrer Bestandteile. Der Beweis dieses Satzes liegt bereits in den S. 386 angestellten Betrachtungen. Denn die Verbindung *ABC* kann ebensowohl aus A, *B* und *C*, wie aus *AB* und *C* hergestellt werden. Vermöge des Gesetzes von der Erhaltung der Elemente kann man nur nach der mehrfach angewendeten Schlußweise zeigen, daß die Gewichtsmenge von *AB*, die sich mit einer bestimmten Menge *C* vereinigt, gleich sein muß der Summe der Gewichte von *A* und *B*, die sich mit der gleichen Menge *C* vereinigen. Hieraus aber folgt der obige Satz unmittelbar, da man dieselbe Schlußweise auf beliebig zusammengesetzte Stoffe anwenden kann.

Das Gesetz der rationalen Vielfachen. Die bisherigen Betrachtungen sind unter der Voraussetzung durchgeführt worden, daß sich die Elemente nur je nach einem Verhältnis untereinander verbinden. Die bisher gezogenen Schlußfolgerungen gelten daher nur für Verbindungen, die dieser Voraussetzung entsprechen. Nun aber gibt es zahlreiche Fälle, in denen sich zwei Elemente

A und *B* in mehr als einem Verhältnis verbinden und es entsteht die Frage nach den Gesetzen, denen diese Verhältnisse unterworfen sind.

Wir betrachten wieder eine ternäre Verbindung, nur soll sie dadurch zustande kommen, daß ein Stoff *AB* sich mit einem Stoffe *AC* vereinigt. Es kann dies nicht wieder den früher betrachteten Stoff *ABC* ergeben, denn dieser wurde aus *AB* und *C* erhalten. Der neue Stoff muß also verhältnismäßig mehr *A* enthalten, als der frühere.

Wendet man das Gesetz der Verbindungsgewichte auf diesem Fall an, so ist das Verbindungsgewicht von *AB* gleich der Summe der Verbindungsgewichte von *A* und *B*, und Entsprechendes gilt für das Verbindungsgewicht von *AC*. In der neuen Verbindung, die wir entsprechend ihrer Entstehung mit *ABAC* bezeichnen wollen, ist also das Element *A* zweimal mit seinem Verbindungsgewicht enthalten. Auf die gleiche Menge von *B* oder *C* kommt demnach die doppelte Menge von *A*, als wie in *ABC*.

Wird die Verbindung *ABAC* so zerlegt, daß das gesamte *C* abgespalten wird, so bleibt ein Stoff *ABA* nach, der gleichfalls das doppelte Verbindungsgewicht von *A* gegenüber dem einfachen von *B* enthält. Gibt es also umgekehrt einen Stoff, der mit *C* die neue Verbindung *ABAC* ergibt, so muß dieser Stoff zwei Verbindungsgewichte von *A* auf eines von *B* enthalten.

Diese Schlußweise läßt sich beliebig fortsetzen. Sie ist unabhängig von der besonderen Natur der

betrachteten Elemente und Verbindungen und setzt nur die Gültigkeit der beiden allgemeinen Gesetze von der Erhaltung der Elemente und von der integralen Reaktion der zusammengesetzten Stoffe voraus. In allgemeinster Form wird das Ergebnis durch den folgenden Satz dargestellt:

Verbinden sich Elemente in mehreren Verhältnissen, so geschieht dies nach entsprechenden Vielfachen ihrer Verbindungsgewichte.

Denn mit der eben erwähnten Verbindung ABC können wir ähnliche Verbindungs- und Trennungsoperationen vornehmen, wie mit AB und gelangen dadurch stufenweise zu Verbindungen mit 3, 4, 5 usw. Verbindungsgewichten A. Statt des Elementes A kann jedes beliebige andere betrachtet werden, so daß die oben stehende Verallgemeinerung gerechtfertigt ist.

Aus der Ableitung geht ferner hervor, daß das Gesetz ebenso wie für binäre, auch für ternäre und höhere Verbindungen gilt. Denn an Stelle der Elemente A, B, C können wir ebenso beliebige zusammengesetzte Stoffe setzen, wenn diese nur den Voraussetzungen für reine Stoffe entsprechen, und wir können daher den Beweis auf beliebig zusammengesetzte Verbindungen ausdehnen.

Hieraus folgt, daß die Zusammensetzung aller reinen Stoffe ausdrückbar ist durch Formeln von der Gestalt: mA, nB, pC, qD ..., wo m, n, p, q ... ganze Zahlen sind. Die Erfahrung hat ferner

ergeben, daß m, n usw. meist kleine ganze Zahlen sind, doch sind immerhin Werte bis 100 und höher beobachtet worden. Allerdings ist der Nachweis des Gesetzes um so schwieriger, je größer diese Zahlen werden, da gleichzeitig die Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung, welche der Verschiedenheit um eine Einheit des Verbindungsgewichtes entsprechen, um so geringer werden. Ist m beispielsweise gleich 100, so würde ein analog zusammengesetzter Stoff mit $m = 101$ bei der Analyse nur einen Unterschied von einem Prozent des Gehalts an dem Element A ergeben.

Chemische Formeln. Das soeben dargelegte Gesetz der Verbindungsgewichte, demzufolge alle Stoffe in chemische Wechselwirkung nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen treten, die von der Natur der beteiligten Elemente allein abhängen, gestattet eine sehr einfache und anschauliche Darstellung der Beziehung zwischen den Elementen und ihren Verbindungen, die bereits gelegentlich benutzt worden ist. Die wissenschaftliche Aufgabe ist hier, die vorhandene eindeutige Beziehung zwischen den Elementen und ihren Verbindungen durch eine eindeutige Zeichensprache darzustellen, und sie wird gelöst, indem jede Verbindung durch die Zusammenstellung der Zeichen der Elemente bezeichnet wird, aus denen sie gebildet und in die sie zerlegt werden kann. Sind also A, B, C ... Zeichen für die Elemente, so ist AB ein Zeichen für eine Verbindung, die aus

den Elementen A und B hergestellt werden kann, und ABC ein Zeichen für eine Verbindung, aus der man die Elemente A, B und C zu gewinnen vermag.

Zunächst ist diese Bezeichnungsweise qualitativ; sie gibt nur die Elemente nach ihrer Art an, die mit einer gegebenen Verbindung in der gekannten eindeutigen synthetischen und analytischen Beziehung stehen. Auf Grund des Gesetzes der Verbindungsgewichte kann man diese Zeichen auch quantitativ verwerten. Hierzu ist nur nötig, den Zeichen für die Elemente die weitere Bedeutung beizulegen, daß sie ein Verbindungsgewicht des fraglichen Elements darstellen (S. 389). Da die Elemente sich nur nach Maßgabe ihrer Verbindungsgewichte verbinden, so liegt in dieser Ergänzung der Zeichenbedeutung keine Einschränkung, denn außerhalb der hierdurch bestimmten Fälle gibt es keine Verbindungen, sondern nur Lösungen. *Hierdurch ist ein weiteres Kennzeichen gegeben, um reine Stoffe und Lösungen voneinander zu unterscheiden.*

Ferner ist zu berücksichtigen, daß sich die Elemente nicht nur nach einzelnen Verbindungsgewichten vereinigen, sondern, daß sich sehr oft mehrere Verbindungsgewichte beteiligen. Man fügt daher jedem Elementzeichen noch eine Ziffer bei, welche die Anzahl der Verbindungsgewichte angibt, welche für die Bildung der fraglichen Verbindung verbraucht worden sind oder aus ihr hergestellt werden können. Eine Formel $A_m B_n C_p$

bedeutet einen Stoff, der aus *m* Verbindungsgewichten *A*, *n* Verbindungsgewichten *B* und *p* Verbindungsgewichten *C* besteht.

Diese Formeln bringen, wie man alsbald sieht, auch die Tatsache zum Ausdrucke, daß die Verbindungsgewichte der zusammengesetzten Stoffe gleich den Summen der Verbindungsgewichte ihrer Bestandteile sind.

Ferner legen diese Formeln eine Vorstellung nahe, über welche man sich ins Klare kommen muß, da sie oft sehr mißverständlich gedeutet worden ist. Indem die Zeichen der Elemente die Zeichen der Verbindungen zusammensetzen, rufen sie unwillkürlich den Gedanken hervor, daß die Elemente ebenso in den Verbindungen physisch noch vorhanden seien, wie ihre Zeichen im Zeichen der Verbindung. Andererseits ist es ja das Kennzeichen der chemischen Vorgänge, daß bei ihnen Stoffe verschwinden und andere mit anderen Eigenschaften an ihrer Stelle erscheinen. Die Elemente mit ihren Eigenschaften sind also verschwunden, wenn die Verbindung entstanden ist, und insofern kann man von einem Fortbestehen der Elemente in den Verbindungen sicher nicht reden. Der Ausdruck, daß zwar die Eigenschaften verschwunden seien, die Elemente nichtsdestoweniger aber ihrer „Natur" nach noch vorhanden seien, ist zu unbestimmt, als daß er als wissenschaftlich gelten könnte.

Tatsächlich ist nur die Möglichkeit vorhanden, aus den Verbindungen die betreffenden Elemente

und nur diese zu irgendeiner Zeit wieder herzustellen. Es liegt also ein Verhältnis vor, wie wenn man bestimmte Geldbeträge, etwa in verschiedener Münze, einer Bank zur Verwaltung übergibt. Man kann jederzeit wieder den gleichen Betrag in den verschiedenen Geldsorten wieder aus der Bank erhalten, aber daraus folgt keineswegs, daß die Bank die eingezahlten Stücke während der ganzen Zeit unverändert aufbewahrt hat, sondern nur, daß sie jederzeit genügende Barmittel flüssig hat, um die Rückzahlung zu bewerkstelligen. Was inzwischen mit dem Gelde geschehen ist, bleibt ganz unbestimmt und kommt gar nicht in Betracht. Ebenso kann man aus der Tatsache, daß die Verbindung sich jederzeit wieder in die Elemente verwandeln läßt, nur schließen, daß die Bedingungen zur Bildung der Elemente jederzeit vorhanden sind, nicht aber, daß die Elemente individuell in der Verbindung fortbestehen. Gewisse Eigenschaften der Elemente, z. B. ihr Gewicht, bleiben allerdings auch in der Verbindung erhalten; da aber ein gegebenes Gewicht überhaupt durch keinen Vorgang irgendwelcher Art geändert wird, so beweist dies nichts für den Fortbestand der Elemente in der Verbindung.

Die Frage ist also nicht: bleiben die Elemente „als solche“ in den Verbindungen enthalten? Hierauf kann die Antwort nur Nein lauten, denn die Eigenschaften der Elemente finden sich nicht unverändert in den Verbindungen vor, wie sich etwa die Eigenschaften der Einzel-

gase in einer gasförmigen Lösung vorfinden. Wohl aber kann die Frage aufgestellt werden: gibt es außer dem Gewicht (und der diesem proportionalen Masse) noch andere Eigenschaften der Elemente, die sich in den Verbindungen wieder vorfinden, oder lassen sich andere gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und denen der Verbindungen nachweisen? Die Antwort auf diese Fragen ist ziemlich verwickelt und bildet den Inhalt eines ausgedehnten Teils der wissenschaftlichen Chemie. Hier muß vorläufig die Nachricht genügen, daß außer Masse und Gewicht keine Eigenschaft der Elemente sich ganz unverändert in den Verbindungen wiederfindet, daß aber annähernde Uebereinstimmungen der Art, daß die Eigenschaften der Verbindungen sich als Summen von Eigenschaftswerten, die ihren Elementen zukommen, darstellen lassen, nicht selten sind. Indessen sind alle diese Beziehungen nicht ganz genau, und es hängt von der Art der betrachteten Eigenschaft ab, welcher Grad der Annäherung vorhanden ist. Manche Eigenschaften zeigen überhaupt keine nachweisbare Beziehungen zu denen, die den Elementen zukommen.

Chemische Gleichungen. Die chemischen Formeln dienen nicht nur dazu, um die Zusammensetzung der Verbindungen aus ihren Elementen darzustellen, sondern auch weiterhin, um chemische Vorgänge zu beschreiben.

Die Grundlage für diese Anwendung ist das Gesetz von der Erhaltung der Elemente. Es be-

sagt, daß aus gegebenen Stoffen, die bestimmte Elemente enthalten, nur solche Stoffe entstehen können, in denen diese Elemente gleichfalls enthalten sind, und zwar nur in einem solchen Verhältnis, daß die Gesamtmenge eines jeden vorhandenen Elements nach der Umwandlung unverändert geblieben ist. Hierbei ist, dem Sprachgebrauche gemäß, vom Vorhandensein und Enthaltensein der Elemente in solchem Sinne die Rede, daß die fraglichen Elemente aus den vorhandenen zusammengesetzten Stoffen in den entsprechenden Mengen jederzeit hergestellt werden können (S. 396).

Da in den chemischen Formeln der zusammengesetzen Stoffe ihre Elemente in solchem Sinne gekennzeichnet sind, so ergibt sich für die Darstellung aller chemischen Vorgänge durch Formeln die Forderung, daß sich vor und nach der Reaktion die gleichen Elemente in gleicher Menge, d. h. nach einer gleichen Anzahl von Verbindungsgewichten, vorfinden müssen.

Man pflegt deshalb solche chemische Reaktionen in Gestalt einer Gleichung zu schreiben, indem man links die Ausgangsstoffe, rechts die entstehenden Stoffe setzt und beide durch das Zeichen = verbindet. Um zu erkennen, ob eine solche Gleichung möglicherweise richtig ist, zählt man auf beiden Seiten die Verbindungsgewichte der Elemente und muß beiderseits die gleiche Anzahl der gleichen Elemente antreffen. Anderen-

falls wäre das Gesetz von der Erhaltung der Elemente verletzt.

Dies ist allerdings nur eine notwendige, nicht aber eine zureichende Bedingung für die Möglichkeit eines chemischen Vorganges. Man kann offenbar eine gegebene Anzahl von Elementen in endlicher Anzahl ihrer Verbindungsgewichte auf sehr viele verschiedene Weisen in Gruppen ordnen und zwischen je zwei solcher Gruppen könnte man eine Gleichung aufstellen, die vom Standpunkte des Erhaltungsgesetzes unanfechtbar ist. Sie drückt aber keineswegs immer einen wirklich ausführbaren Vorgang aus, weil nicht jede beliebige Gruppierung von Elementen als zusammengesetzter Stoff bekannt ist und auch nicht jede Umwandlung bekannter Stoffe, die dem Erhaltungsgesetz entspricht, experimentell ausführbar ist. Somit ergibt das Erhaltungsgesetz, wie alle anderen Naturgesetze auch, zwar einen Rahmen, innerhalb dessen alle wirklichen Geschehnisse stattfinden, es sind aber keineswegs alle Fälle, die noch innerhalb des Rahmens liegen, auch wirklich ausführbar, sondern nur eine verhältnismäßig kleine Anzahl unter ihnen. Welche dies sind, und wodurch sich die wirklichen Fälle von den bloß formal möglichen unterscheiden, wird durch andere, speziellere Naturgesetze bestimmt, die hier noch nicht dargelegt werden können.

Die durch eine Gleichung solcher Art darstellbaren chemischen Vorgänge unterscheiden sich noch nach zwei Richtungen. Sehr oft verlaufen

chemische Vorgänge nur in einem bestimmten Sinne und nicht umgekehrt. Bringt man beispielsweise zwei gegenseitig lösliche Flüssigkeiten zusammen, so bilden sie eine Lösung; diese Lösung wird sich aber nicht freiwillig wieder in ihre Bestandteile trennen. Hat man andererseits ein Gemenge von Eis und Wasser, so kann man *durch Wärmezufuhr* die Menge des Wassers auf Kosten des Eises vermehren und durch Wärmeentziehung den umgekehrten Vorgang bewirken. Aehnlich verhalten sich die chemischen Vorgänge im engeren Sinne. Viele unter ihnen verlaufen in einer bestimmten Richtung und mäßige Veränderungen der äußeren Bedingungen ändern nichts Bemerkbares hieran. Daneben gibt es andere Vorgänge, welche durch derartige Aenderungen im umgekehrten Sinne betätigt werden können. Im ersten Falle spricht man von einer *einsinnigen* oder *vollständigen* Reaktion, im anderen von einem chemischen *Gleichgewicht*, und es ist oft erwünscht, in der chemischen Gleichung alsbald hervorzuheben, welcher Art der beschriebene Vorgang ist.

Für diesen Zweck wird das Gleichheitszeichen durch ein Zeichen ersetzt, welches die Richtung des Vorganges zum Ausdruck bringt, etwa einen Pfeil oder ein ähnliches Zeichen. Durch das Zeichen $\Rightarrow$ werden wir einen einsinnigen oder vollständigen Vorgang beschreiben, wobei die Spitzen nach der Richtung weisen, in welcher der Vorgang freiwillig erfolgt. Handelt es sich da-

gegen um die Beschreibung eines chemischen Gleichgewichts, so wird das Zeichen $\rightleftarrows$ benutzt, welches die Möglichkeit entgegengesetzter Vorgänge zum Ausdruck bringt. Liegt kein Interesse daran vor, den einen oder anderen Fall zu kennzeichnen, so wird das gebräuchliche Gleichheitszeichen angewendet.

Methoden zur Bestimmung der Verbindungsgewichte. Das unmittelbarste Verfahren, das Verbindungsgewicht eines Elementes zu ermitteln, besteht darin, daß man es mit dem Bezugselement verbindet und das Verbindungsverhältnis analytisch oder synthetisch fesstellt. Deshalb ist auch als Bezugselement ein solches zu wählen, welches mit möglichst vielen anderen Elementen Verbindungen bildet. In vielen Fällen ist aber ein solches Verfahren nicht zweckmäßig, da oft die Analyse dieser Verbindungen besondere Schwierigkeiten macht und daher ungenauer ausfällt, als die Analyse anderer Verbindungen desselben Elements. Dann gilt die allgemeine Regel: Bestimmt man das Verhältnis, in welchem sich das untersuchte Element X mit einem Verbindungsgewicht irgendeines anderen Elementes B vereinigt, so ist diese Menge auch das Verbindungsgewicht dieses Elements, d. h. die Menge, welche sich mit der Einheit des Bezugselements A verbindet.

Diese Regel ist eine unmittelbare Folge des allgemeinen Gesetzes, daß sich die Elemente nur nach Maßgabe ihrer Verbindungsgewichte verbin-

den können. Die Mengen von X und von B, die sich mit der Einheit des Bezugselementes A verbinden, ergeben somit auch das Verhältnis, in welchem sie sich untereinander verbinden, und damit ist das fragliche Verfahren begründet.

Es gibt Fälle, in denen auch das eben beschriebene Verfahren aus technischen Gründen nicht zweckmäßig ist. Dann wählt man unter Umständen an Stelle der Verbindung von X mit einem anderen Element eine Verbindung von X mit mehreren anderen Elementen. Die allgemeinste Form, in welcher man die Aufgabe lösen kann, besteht endlich darin, daß man gar nicht auf das Element X selbst zurückgeht, sondern nur Verbindungen dieses Elements benutzt, indem man etwa einen Stoff XBC in einen Stoff $XDEF$ umwandelt.

In allen diesen Fällen müssen die Verbindungsgewichte aller beteiligten Elemente außer X bekannt sein. Man erhält dann eine auf die Gewichte bei der fraglichen chemischen Umwandlung bezügliche Gleichung, in welcher alle Größen bis auf X bekannt sind, und die man daher nach X auflösen kann.

Indessen ist hier zu beachten, daß alle die als bekannt vorausgesetzten Verbindungsgewichte ihrerseits erst experimentell haben bestimmt werden müssen und daher mit einem Fehler behaftet sind, der von der Natur der einzelnen Elemente abhängt. Das Ergebnis der numerischen Gleichung, in welche diese Zahlen eingehen, ist also

mit allen diesen Fehlern behaftet, die gemeinsam den wahrscheinlichen Fehler des gesuchten Verbindungsgewichtes vergrößern. Es liegt also im Interesse der Genauigkeit, so wenig als möglich fremde Verbindungsgewichte in der Gleichung zu haben und von diesem Gesichtspunkte aus sind die einfachsten Methoden zur Bestimmung des Verbindungsgewichtes die besten.

Die Verbindungsgewichte sind die eigentlichen Einheiten der chemischen Arithmetik; mit einer gegebenen Menge des Elementes *A* verbindet sich eine große Menge von *B*, wenn dessen Verbindungsgewicht groß ist, und eine kleine von *C*, falls dieses ein kleines Verbindungsgewicht hat. Im Interesse solcher Rechnungen sollten also die verschiedenen Verbindungsgewichte mit gleicher verhältnismäßiger Genauigkeit bekannt sein.

Andererseits werden die Verbindungsgewichte addiert, um die ihrer Verbindungen zu berechnen. Für diesen Fall lehrt die Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß nicht die relativen, sondern die absoluten wahrscheinlichen Fehler gleich sein müssen, um die geringste gegenseitige Beeinträchtigung der Genauigkeit zu ergeben.

Endlich ist die Genauigkeit der zur Zeit bekannten Verbindungsgewichte in hohem Maße davon abhängig, wie sehr das fragliche Element durch die Häufigkeit seines Vorkommens oder seiner Anwendung in den Vordergrund tritt. Die Verbindungsgewichte solcher wichtigerer Elemente sind sehr viel öfter untersucht worden und da-

durch viel genauer bekannt, als die der selteneren.

Da durch den Fortschritt der Wissenschaft die Genauigkeit unserer Kenntnis der Verbindungsgewichte beständig zunimmt, sind deren Zahlenwerte einer langsamen Aenderung entsprechend diesem Fortschritte unterworfen. Aehnlich wie bei den Einheiten von Länge und Gewicht besteht auch für die Pflege der Verbindungsgewichte der Elemente eine internationale Vereinigung. Diese gibt in jedem Jahre eine Tabelle über die zur Zeit wahrscheinlichsten Werte heraus, welche von den übrigen Chemikern bei der Berechnung ihrer Arbeiten benutzt wird. Hierdurch ist es in Zukunft leicht, bei jeder Arbeit festzustellen, welche Verbindungsgewichte in ihr angewendet sind, auch wenn der Autor keine Angabe darüber gemacht hat. Dieser Zustand besteht aber erst seit dem Jahre 1902; für alle älteren Arbeiten ist in dieser Beziehung eine große Unsicherheit vorhanden, soweit nicht in der fraglichen Abhandlung die benutzten Verbindungsgewichte ausdrücklich angegeben worden sind.

Unbestimmtheit der Verbindungsgewichte. Nach zwei Seiten besteht bezüglich der Auswahl der Verbindungsgewichte eine Willkür, auch wenn über die Gewichtsverhältnisse der für die Berechnung erforderlichen Zusammensetzungen kein Zweifel vorhanden ist. Willkürlich ist erstens die Wahl des Bezugselementes, und zweitens im Falle mehrfacher Verbindungen zwischen den gleichen Ele-

menten, die Wahl derjenigen, in welcher man gleiche Verbindungsgewichte der betreffenden Elemente annimmt.

Was die erste Frage anlangt, so ist darüber bereits einiges bemerkt worden. Die auf verschiedene Elemente bezogenen Tabellen der Verbindungsgewichte sind untereinander proportional, da aus jeder dieser Tabellen die gleichen Gewichtsverhältnisse für alle Verbindungen sich berechnen lassen müssen. Es ist somit von sekundären Erwägungen abhängig, welches Element man als Bezugselement wählen soll. Zurzeit hat man sich auf den Sauerstoff geeinigt; es ist dies das Element, welches auf der Erdoberfläche bei weitem am reichlichsten vorhanden ist, da es dem Gewichte nach die Hälfte der wägbaren Stoffe bildet, aus denen sich die Erdrinde zusammensetzt.

Die zweite Frage ergibt sich aus dem Gesetz der rationalen Vielfachen bei solchen Verbindungen, an deren Aufbau die vorhandenen Elemente in mehreren Verhältnissen teilnehmen. Haben wir z. B. zwei Verbindungen von A und B, von denen die zweite zweimal so viel B enthält, als die erste, so kann man sie entweder durch die Formeln AB und AB_2 oder durch A_2B und AB darstellen. Das heißt, man nimmt im ersten Falle an, daß die erste Verbindung aus gleichen Verbindungsgewichten ihrer Elemente besteht, und muß demgemäß in der zweiten zwei Verbindungsgewichte B annehmen. Oder aber man hält die zweite

Verbindung für die normale und schreibt sie *AB*, dann muß man in den ersten zwei Verbindungsgewichte *A* annehmen, denn sie enthält der gleichen Menge von *B* gegenüber doppelt soviel *A*, wie die zweite. Natürlich muß man dann auch im zweiten Falle das Verbindungsgewicht von *A* doppelt so groß oder das von *B* halb so groß annehmen, wie im ersten Falle.

Das Gesetz der Verbindungsgewichte allein gibt keine Entscheidung über diese Freiheit; ebensowenig das Gesetz der rationalen Verhältnisse. Beide Gesetze bleiben erfüllt, welche von den möglichen Annahmen man macht. Es bleibt hier also eine Freiheit, die man zum Ausdruck anderweiter Beziehung verwerten kann. In der Tat sind es erst die Raumverhältnisse der Gase gewesen, die eine eindeutige Wahl zwischen den verschiedenen Möglichkeiten begründet haben; später hat sich dann auch herausgestellt, daß durch diese Bestimmung noch weiter Gesetzmäßigkeiten zu einer einfachen und zweckmäßigen Darstellung gelangt sind. An dieser Stelle lassen sich die Gründe der endlichen Wahl nicht darlegen und es genügt die Angabe, daß über die vorhandene Freiheit zu anderen Zwecken so verfügt worden ist, daß auch in dieser Beziehung eine eindeutige und von der gesamten Wissenschaft angenommene Entscheidung voliegt.

Allgemeine Bedeutung der Verbindungsgewichte. Die Verbindungsgewichte regeln nicht

nur in allgemeinster Weise die Gewichts-beziehungen zwischen zusammengesetzten Stoffen und ihren Elementen, sondern es hat sich erwiesen, daß auch die anderen Eigenschaften der Stoffe, soweit sie sich als Funktionen der Stoffmengen darstellen lassen, einfache Beziehungen aufweisen, wenn man sie auf die Verbindungsgewichte berechnet. Die nächstliegende Art, solche Eigenschaften auszudrücken, ist ihre Beziehung auf die Gewichtseinheit. In der Tat ist diese Ausdrucksweise in der Physik allgemein gebräuchlich und die S. 25 gegebene Definition des spezifischen Volums oder der Räumigkeit ist eines der vielen Beispiele dafür. Für chemische Betrachtungen hat es sich aber als weit förderlicher erwiesen, den Raum, welchen ein gegebener Stoff einnimmt, nicht auf ein Gramm zu beziehen, sondern auf so viel Gramme, als sein Verbindungsgewicht beträgt. Insbesondere bei Gasen hat sich ergeben, daß diese Räume entweder gleich sind, oder in rationalen Verhältnissen stehen. Bei Flüssigkeiten und festen Stoffen sind so einfache Beziehungen allerdings nicht vorhanden, doch kann man in vielen Fällen diese Räume als Summen darstellen, deren Glieder von den Volumen gebildet werden, die man den Verbindungsgewichten der Elemente zuschreiben kann. Aehnliche Vereinfachungen haben sich bei sehr vielen anderen Eigenschaften gezeigt, so daß es gegenwärtig in der Chemie ganz allgemein gebräuchlich ist, bei allen Eigenschaften, die sich dazu eignen, deren

auf das Verbindungsgewicht bezogenen Wert aufzusuchen.

Was die allgemeine Beschaffenheit der Verbindungsgewichte als Größen betrifft, so handelt es sich hier um die Einheiten für die Kapazitätswerte der chemischen Energie. Die Kapazitätswerte selbst werden durch die Anzahl solcher Einheiten in einem gegebenen Gebilde ausgedrückt. Das heißt mit anderen Worten, daß man die vorhandenen Gewichtsmengen der fraglichen Stoffe durch ihre Verbindungsgewichte zu dividieren hat, um die Anzahl solcher Einheiten zu erhalten. Man übersieht alsbald, daß bei solcher Rechnung diejenigen Mengen verschiedener Stoffe, die sich miteinander verbinden oder sonst chemisch aufeinander wirken können, durch gleiche Zahlen ausgedrückt werden, oder falls vielfache Verhältnisse in Frage kommen, durch Zahlen, die in einfachen rationalen Verhältnissen untereinander stehen.

Man macht von einem solchen System z. B. in der analytischen Chemie Gebrauch, indem man Lösungen der verschiedenen Stoffe so herstellt, daß sie in einem Liter je ein Verbindungsgewicht in Grammen, oder einen einfachen Bruchteil dieser Menge enthalten. Solche Lösungen reagieren miteinander nach einfachen Verhältnissen ihrer Volume, und wenn man das Volum einer solchen Lösung mißt, das man zur Ausführung einer bestimmten Reaktion in einem vorgelegten Körper

braucht, so kann man daraus die Menge des entsprechenden Stoffes in dem Körper berechnen. Man nennt daher diese Art der Mengenbestimmung die Maßanalyse oder die volumetrische Analyse.

Achtes Kapitel.

Die kolligativen Eigenschaften.

Das Gesetz der Gasvolume. Bei der Aufstellung des allgemeinen Gesetzes der konstanten Verbindungsverhältnisse ist bereits darauf hingewiesen worden, daß sich bei Gasen daraus noch weiter ein Gesetz der konstanten Volumverhältnisse ergibt. Denn da alle Gase ihr Volum durch Aenderungen des Druckes und der Temperatur in gleichem Verhältnis verändern, so bleibt ein unter bestimmten Bedingungen festgestelltes Verhältnis zweier Gasvolume das gleiche, wie man auch Druck und Temperatur hernach gemeinsam ändern mag.

Vergleicht man nun aber die Zahlenwerte der Volume, nach denen Gase miteinander reagieren, so ergibt sich weiter das erfahrungsmäßige Gesetz, daß diese Volume entweder gleich sind, oder in einfachen rationalen Verhältnissen miteinander stehen.

Dieses Gesetz bezieht sich nicht nur auf den Fall, daß zwei Gase sich miteinander verbinden, sondern auf alle Fälle, bei denen Gase entstehen

oder verschwinden. Treten in irgendeiner Reaktionsgleichung gasförmige Stoffe an zwei oder mehr Gliedern auf, so stehen diese Gasmengen immer in einfachen Volumverhältnissen, gleiche Werte von Druck und Temperatur vorausgesetzt.

Die allgemeinste Form, die Menge eines Gases unabhängig von Druck und Temperatur darzustellen, ist die durch den Wert r der Gasgleichung $PV = rT$, die $r = PV/T$ ergibt. Das Gesetz besagt in dieser Form: treten zwei oder mehr Gase in einer chemischen Reaktion auf, so sind die entsprechenden r-Werte entweder gleich, oder stehen in einfachen rationalen Verhältnissen.

Beziehung zu den Verbindungsgewichten. Vergleicht man das eben ausgesprochene Gesetz mit dem der Verbindungsgewichte, so ergibt sich ein sehr bemerkenswerter Schluß. Es müssen nämlich solche Mengen verschiedener Gase, denen gleiche r-Werte zukommen, entweder im Verhältnisse der Verbindungsgewichte miteinander stehen, oder im Verhältnis einfacher rationaler Vielfacher dieser Verbindungsgewichte.

Dies ergibt sich aus der Nebeneinanderstellung der folgenden beiden Gesetze:

Alle Gase verbinden sich nach dem Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte.

Alle Gase verbinden sich nach dem Verhältnis gleicher Volume oder solcher, die in rationalen Verhältnissen miteinander stehen.

Folglich enthalten gleiche oder in rationalem

Verhältnis miteinander stehende Gasvolume Gewichtsmengen, die den Verbindungsgewichten proportional sind.

Da nun weiterhin die Gewichte gleicher Volume der Gase gleich den Dichten dieser Gase sind, wenn man die Volumeinheit der Gase vergleicht, so folgt weiter:

Die Dichten verschiedener Gase stehen zueinander im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte oder rationaler Vielfacher derselben.

Wegen dieser so nahen Beziehung beider Größen kann man das Gesetz der Verbindungsgewichte aus dem der rationalen Volumverhältnisse ableiten. Denken wir uns nämlich gleiche Volume, z. B. je ein Liter beliebiger Gase (oder allgemein solche Mengen der Gase, die gleiche v-Werte haben) abgemessen, so können alle Verbindungen, Zersetzungen und sonstigen chemischen Vorgänge, an denen diese Gase beteiligt sind, jenem Gesetze zufolge so ausgeführt werden, daß nur solche ganze Volume verbraucht werden. Alle chemischen Vorgänge können nach ganzen Litern erledigt werden, wobei zwar je nach Umständen zwei, drei oder sonst eine Anzahl ganzer Liter nötig werden oder entstehen mag, niemals aber ein Bruchteil eines Liters in Frage zu kommen braucht. Nennt man das Gewicht von je einem Liter dieser Gase deren Verbindungsgewicht, so ergibt das Gesetz, daß die Gase sich nur nach Verbindungsgewichten oder nach ganzzahligen

Vielfachen der Verbindungsgewichte miteinander reagieren.

Allerdings gilt diese Ableitung zunächst nur für Gase. Da aber durch genügende Erhöhung des Druckes der Temperatur und Verminderung des Druckes grundsätzlich gesprochen alle Stoffe sich in Gase überführen lassen sollten, so gibt es keine allgemeine Grenze für die Anwendung des Gesetzes und man kann es mit wissenschaftlicher Wahrscheinlichkeit auf alle Stoffe ausdehnen. Zwar ist es nicht möglich, experimentell das Gasgesetz für alle Stoffe zu prüfen, da in vielen Fällen unsere Hilfsmittel nicht ausreichen, um die Stoffe in den Gaszustand zu versetzen und in diesem zu untersuchen. Wohl aber ist es möglich, das daraus abgeleitete Gesetz der Verbindungsgewichte für alle Stoffe zu untersuchen, und es ist im vorigen Kapitel gezeigt worden, daß es sich allgemein bewährt hat.

Die umgekehrte Ableitung des Gesetzes der Gasvolume aus dem Gesetz der Verbindungsgewichte ist nicht ausführbar. Daraus geht hervor, daß das letztere Gesetz das allgemeinere ist und das Gasvolumgesetz das Gesetz der Verbindungsgewichte und noch außerdem ein anderes, auf den Gaszustand bezügliches Gesetz enthält.

Verbindungsgewicht und Molargewicht. Die unmittelbare Beziehung zwischen Verbindungsgewicht und Gasdichte legt den Gedanken nahe, die Freiheit, die wir noch in der Wahl des rationalen Faktors der Verbindungsgewichte haben (S. 406),

zu benutzen, um beide einander proportional, bzw. bei passender Wahl der Einheiten, beide einander gleich zu setzen. Ein solcher Versuch ist auch bald nach der Entdeckung jenes Gesetzes gemacht worden, indessen hat er auf eine Konsequenz geführt, welche seine Ablehnung veranlaßt hat. Es ist nämlich nicht möglich, gleichzeitig das Verbindungsgewicht gleich der Gasdichte zu setzen und den Satz durchzuführen, daß das Verbindungsgewicht zusammengesetzter Stoffe gleich der Summe der Verbindungsgewichte der beteiligten Elemente sein soll.

Damit nämlich beide Sätze miteinander sich vereinigen lassen, müßte bei allen Verbindungen das Volum des zusammengesetzten Stoffes in Gasgestalt nicht größer sein, als das kleinste Volum der beteiligten gasförmigen Elemente. Haben wir mit anderen Worten eine chemische Reaktion zwischen Gasen, die durch die Gleichung

$$mA + nB + pC \ldots = rD + sE + \ldots$$

dargestellt wird, wobei m, n, p ... und r, s ... die Anzahl der beteiligten Gasvolume der Größe nach geordnet ($m > n > p$ usw.) darstellen, also ganze Zahlen sind, so dürfte niemals r größer als m sein, sondern es müßte entweder $r = m$ oder r gleich einem rationalen Bruchteil von m sein. Die Erfahrung lehrt aber, daß es zahlreiche Fälle gibt, in denen r größer als m ist. Ist dies aber der Fall, dann befindet sich in der Volumeinheit von D ein Bruchteil eines Verbindungsgewichtes von A und die Zusammensetzung von

D läßt sich nicht als runde Summe der Verbindungsgewichte der Elemente darstellen.

Es handelt sich somit um eine rein experimentelle Beziehung zwischen den in Betracht kommenden Volumen, welche es verhindert, die Gasdichten den Verbindungsgewichten proportional zu setzen und gleichzeitig das Prinzip festzuhalten, daß die Verbindungsgewichte der Verbindungen sich als Summen der Verbindungsgewichte ihrer Elemente darstellen. Man muß also einen von beiden Sätzen aufgeben. Es ist zunächst gleichwertig, welchen von beiden man aufgeben will. Da aber weiterhin sich Fälle herausgestellt haben, wo für ein Element je nach der Temperatur und dem Drucke die (auf Normalbedingungen berechnete) Gasdichte, d. h. die „Konstante" *r* sich als veränderlich erwiesen hat, so hat sich die schon vorher getroffene Wahl, die Proportionalität von Gasdichte und Verbindungsgewicht aufzugeben, als zweckmäßig bestätigt. Es ist also das Prinzip beibehalten worden, alle Verbindungsgewichte zusammengesetzter Stoffe als Summen der Verbindungsgewichte der Elemente darzustellen, und keine Bruchteile von Verbindungsgewichten in den Formeln zuzulassen.

Um andererseits einen einfachen Ausdruck für das Gesetz der Gasvolume zu haben, ist für die mit den Verbindungsgewichten in naher Beziehung stehenden Gewichte gleicher Gasvolume ein besonderer Begriff geprägt worden: man nennt diese Größen die Molargewichte.

Die Molargewichte sind so gewählt worden, daß sie den Verbindungsgewichten möglichst nahe kommen. Entsprechend den eben dargelegten Verhältnissen müssen die Molargewichte solcher Elemente, welche gasförmige Verbindungen von größerem Volum ergeben, größer als die Verbindungsgewichte gewählt werden, und zwar in solchem Verhältnis größer, als das Verbindungsvolum größer gegenüber dem Elementvolum ist. Nun hat sich bei vielen Elementen ergeben, daß dieses Verhältnis gleich zwei ist. Diese Elemente bilden nie gasförmige Verbindungen, deren Volum mehr als das Doppelte des eigenen Volums beträgt. Somit genügt es, das Molargewicht solcher Elemente gleich dem doppelten Verbindungsgewicht zu setzen, um das Vorkommen von Bruchteilen des Verbindungsgewichtes vermeiden.

Auf diese Weise hat man nun allgemein über die noch vorhandene Freiheit bezüglich der Wahl des rationalen Faktors bei den Verbindungsgewichten verfügt. Da das Molargewicht definitionsgemäß der auf die Normalbedingungen reduzierten Gasdichte proportional ist, so hat man den Proportionalitätsfaktor so gewählt, daß das Molargewicht der Verbindungen gleich ihrem Verbindungsgewicht wird, wobei für die oben bezeichneten Elemente das Molargewicht gleich dem doppelten Verbindungsgewicht wurde.

Es gibt einzelne Elemente, bei denen andere Verhältnisse vorliegen. Einige bilden gasförmige

Verbindungen, deren Volum höchstens gleich ihrem eigenen oder gleich einem rationalen Bruchteil davon sind; bei solchen Elementen wird das Molargewicht gleich dem Verbindungsgewicht gesetzt. Dann aber gibt es Elemente, bei denen sich das Volum vervierfacht, wenn sie in Verbindungen übergehen; daher muß man ihr Molargewicht gleich dem vierfachen Verbindungsgewicht setzen.

In allen diesen Fällen macht sich aber das Gesetz geltend, daß diese Verhältnisse allgemein für alle gasförmigen Verbindungen desselben Elements zutreffen, Ein Element, bei dem sich das Volum vervierfacht, gibt beispielsweise nie Verbindungen, bei denen ein drei- oder fünffaches Volum beobachtet wird. Die Abweichungen, die man beobachtet, sind solche Fälle, in denen ein rationaler Bruchteil jenes größeren Volums beobachtet wird. So ergeben die letztgenannten Elemente einzelne Verbindungen, deren Gasvolum nicht das vier-, sondern nur das zweifache des Elementvolums ist. In diesem Falle sind zwei Verbindungsgewichte des Elements in der Molarformel der Verbindung anzunehmen. Stellt im allgemeinen m die größte Vervielfachung des Volums, welche beim Uebergang des Elements in eine Verbindung eintritt, so lassen sich alle anderen vorkommenden Volumbeziehungen durch den Bruch m/n darstellen, wo n eine ganze Zahl ist, welche die Anzahl der Verbindungsgewichte des Elements in der fraglichen Verbindung darstellt.

Durch diese Betrachtungen ist die Wahl der Verbindungsgewichte insofern bestimmt, als man den größten Wert findet, den man annehmen darf, ohne mit dem Grundsatz der ganzzahligen Koeffizienten in Widerspruch zu geraten. Es könnte aber offenbar dieser Grundsatz auch erfüllt werden, wenn man irgendeinen rationalen Bruchteil dieses größten Wertes als Verbindungsgewicht annähme, denn alsdann würden sich die Koeffizienten nur in dem entsprechenden Verhältnis vervielfachen und würden somit ganzzahlig bleiben. Es ist daher der Eindeutigkeit wegen noch die weitere Bestimmung zugefügt worden, daß dieser größte Wert selbst als Verbindungsgewicht zu dienen hat. Es wird mit anderen Worten das Verbindungsgewicht so gewählt, daß die Koeffizienten, mit denen das Element in den Molarformeln seiner Verbindungen auftritt, keinen gemeinsamen Faktor haben.

Derartige Bestimmungen sind allerdings nicht für alle Elemente durchführbar gewesen, da es mehrere gibt, von denen keine gasförmigen Verbindungen bekannt sind.

Da durch den Molarbegriff aber nicht allein die Gasvolume, sondern noch mehrere andere Eigenschaften der Stoffe unter eine einfache Gesetzmäßigkeit gebracht werden, so haben sich auf Grund dieser Gesetzmäßigkeiten noch weitere Mittel zur eindeutigen Wahl der Verbindungsgewichte ergeben. Es hat sich dabei herausgestellt, daß diese verschiedenen Prinzipien zu dem glei-

chen zahlenmäßigen Endergebnis bezüglich der eindeutigen Wahl der Verbindungsgewichte führen, so daß es zur Zeit ein allgemein angenommenes System dieser Konstanten gibt und die früher oft in verschiedenem Sinne erörterten Fragen über die beste Wahl ganz verschwunden sind.

Man schreibt daher gegenwärtig die meisten chemischen Formeln so, daß sie gleichzeitig nicht nur das Verbindungsgewicht, sondern auch das Molargewicht des bezeichneten Stoffes darstellen. Für diesen Zweck muß ein Mol der S. 416 erwähnten Elemente, deren gasförmige Verbindungen das doppelte Volum haben, mit je zwei Verbindungsgewichten geschrieben werden, und ihre chemischen Zeichen nehmen die Gestalt A_2 an. Die Elemente, welche Verbindungen vom vierfachen Volum ergeben, werden B_4 geschrieben, usw. Die chemischen Gleichungen in Molarformeln lassen ihrer Definition gemäß erkennen, in welchen Volumverhältnissen die beteiligten Stoffe in Gasform sich verbinden oder auseinander entstehen. Es hat sich endlich herausgestellt, daß durch die Anwendung von Molarformeln sich die allgemeinen chemischen Verhältnisse am übersichtlichsten und konsequentesten darstellen lassen, so daß die Bedeutung dieser Schreibweise weit über die Darstellung der Gasvolumverhältnisse hinausgeht.

Zahlenwerte. Die Molargewichte stellen solche Mengen der verschiedenen Gase dar, welche im Gaszustande unter gleichen Bedingungen von

Druck und Temperatur gleiche Räume einnehmen. In einem strengen System absoluter Maßbestimmungen müßte man als Einheit der molaren Menge solche Gasmengen ansehen, welche bei der Temperatur Eins und dem Drucke Eins das Volum Eins einnehmen. Die Temperatur Eins ist 1° in absoluter Zählung, also —272° C, oder, was im Sinne der Gasgesetze gleichwertig ist, 1/273stel des Volums bei 0° C oder dem Schmelzpunkte des Eises. Das Volum Eins ist 1 ccm, der Druck Eins in absoluter Zählung (ein Erg/ein ccm) beträgt etwa ein Milliontel Atmosphäre. Bei Einsetzung dieser Werte in die Gasgleichung $r = PV/T$ käme für so definierte Mengen der verschiedenen Gase jedesmal $r = 1$ heraus.

Durch die geschichtliche Entwicklung, in welcher die Rücksicht auf die absoluten Einheiten nur eine geringe und späte Rolle gespielt hat, ist es gekommen, daß statt dieser Einheit der molaren Mengen eine andere, viel größere Einheit in Gebrauch gekommen und gegenwärtig allgemein angenommen ist. Hierdurch sind natürlich nur die molaren Mengen in einem bestimmten Verhältnis proportional vergrößert worden. Dabei hat denn auch die Konstante r der Gasgleichung einen anderen Wert bekommen; ihre Eigentümlicheit, daß sie für molare Mengen der verschiedenen Gase gleich groß ist, bleibt natürlich bestehen.

Die Wahl der molaren Mengen ist nämlich so getroffen worden, daß ihre Gewichte in Gram-

men gleich dem Zahlenwert des Molargewichtes, d. h. gleich der Summe der Verbindungsgewichte in der Molarformel ist. Um dies zu erreichen, muß man die Konstante R gleich 82.1 setzen, wenn man das Volum in ccm, den Druck in Atmosphären mißt.*)

*) Infolge einer eigentümlichen geschichtlichen Entwicklung sind die Verhältnisse bezüglich der Einheiten des Verbindungs- und Molargewichtes ein wenig verwickelt geraten. Als Einheit hatte zunächst Dalton, der das Gesetz der Verbindungsgewichte auf Grund einer von ihm entwickelten Hypothese über die Konstitution der Stoffe aus Atomen entwickelt hatte, den Wasserstoff angenommen, weil er das kleinste „Atomgewicht", d. h. Verbindungsgewicht hat. Da aber gerade die Wasserstoffverbindungen wegen der Kleinheit dieses Verbindungsgewichtes sehr unsicher zu analysieren sind (Dalton hatte bei seinen Bestimmungen einen Fehler von etwa 20% begangen), so nahm Berzelius, dem wir die ersten exakten Bestimmungen der Verbindungsgewichte verdanken, den Sauerstoff als Normalstoff an, setzte aber sein Verbindungsgewicht, um allzu kleine Zahlen zu vermeiden, nicht gleich Eins, sondern gleich Hundert. Gelegentlich einer Reform, bezüglich der rationalen Faktoren der Verbindungsgewichte (S. 416), die im Zusammenhange mit der Entwicklung der organischen Chemie stattfand, stellte es sich als wünschenswert heraus, das neue System von dem älteren so deutlich als möglich zu unterscheiden. Für diesen Zweck wurde die Daltonsche Wasserstoffeinheit wieder eingeführt, zumal da das Verhältnis zwischen den Verbindungsgewichten von Sauerstoff und Wasserstoff sehr genau bekannt zu sein schien. Spätere Arbeiten ergaben indessen, daß dieses Verhältnis doch viel weniger genau bestimmt war, als die Verhältnisse anderer Verbindungsgewichte, und so ist man aus denselben Gründen, wie Berzelius, zum Sauerstoff als Bezugselement zurückgekehrt.

Mißt man den Druck in absoluten Einheiten, die rund eine Million mal kleiner sind, so wird die Konstante gleich 83.2×10^6.

Da nach ihrer Definition die Konstante den gleichen Wert für molare Mengen aller Gase und Dämpfe hat, so tritt sie sehr oft in chemischen Rechnungen auf. Sie wird allgemein mit dem Buchstaben R bezeichnet und die Gasgleichung nimmt dann die Form an $PV = RT$. Mittelst dieser Gleichung kann man alle auf Druck, Volum, Dichte und Räumigkeit eines Gases bezüglichen Rechnungen ausführen, falls das Molargewicht dieses Gases gegeben ist. Ist bei M dies Molargewicht, so ist beispielsweise $M/V = MP/RT$

Dabei ist aber nicht, wie bei Berzelius, der das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 100, sondern gleich 16 gesetzt worden. Letztere Zahl ist das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit, wie es in dem letzten halben Jahrhundert angenommen war; tatsächlich ist aber dies Verhältnis statt 1 : 16 genauer 1 : 15·87 oder 1·008 : 16. Demgemäss wird gegenwärtig das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs gleich 1·008 gesetzt und wenn irgendwelche Verbesserungen dieser Zahl nötig werden sollten, so würden sie nur diese treffen, nicht aber die andern Verbindungsgewichte. Würde man eine solche Veränderung beim Sauerstoff anbringen, so müssten alle andern Verbindungsgewichte, die direkt oder indirekt auf der Analyse von Sauerstoffverbindungen beruhen, proportional umgerechnet werden.

Die eben angegebenen Grundlagen für die Berechnung der Verbindungsgewichte beruhen auf internationaler Vereinbarung, wodurch ihnen die grösstmögliche Unveränderlichkeit gesichert ist.

gleich dem Gewicht von einem ccm, d. h. gleich der Dichte des Gases bei den gegebenen Werten von Druck und Temperatur. Setzt man $T = 273$ und $P = 1$ Atm., so erhält man die auf den Normalzustand bezogene Dichte.

Durch die gleiche Einsetzung der Normalwerte von Druck und Temperatur in die Gasgleichung $PV = RT$ oder $V = RT/P$ erhält man das Molarvolum aller Gase, d. h. das Volum, welches von einem Molargewicht irgendeines Gases (in Grammen ausgedrückt) eingenommen wird, wenn Druck und Temperatur die Normalwerte haben. Es beträgt mm 22412 ccm. Die Räumigkeit des Gases unter diesen Bedingungen erhält man, wenn man dies Volum mit dem Molargewicht dividiert.

Da die eben erwähnte Zahl, das Molargewicht in Grammen, bei chemischen Rechnungen sehr häufig Anwendung findet, so ist es gebräuchlich geworden, sie mit dem kurzen Namen Mol zu belegen. Eine Lösung von einem Mol im Liter bedeutet also eine Lösung, deren Gehalt in Grammen auf ein Liter so viel beträgt, als das Molargewicht des fraglichen Stoffes Einheiten hat. Man nennt eine solche Lösung auch kurz eine molare Lösung, und eine, die z. B. nur ein Zehntel Mol im Liter enthält, eine zehntelmolare.

Für kleinere Mengen und verdünntere Lösungen bedient man sich auch noch des Namens Millimol, welcher den tausendsten Teil eines

Mols, oder ein Molargewicht in Milligrammen bedeutet.

Die Eigenschaften verdünnter Lösungen. Es ist an verschiedenen Stellen bereits betont worden, daß das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampfe, bzw. ihrer festen Phase dadurch verschoben wird, daß in der Flüssigkeit irgendein anderer Stoff aufgelöst wird. Diese Beeinflussung nimmt von Null, wenn der gelöste Stoff nicht vorhanden ist, bei kleinen Mengen des letzteren, proportional dem Gehalte zu. Da insbesondere alle Eigenschaften der Lösungen Funktionen ihrer Zusammensetzung sind, so sind diese Beeinflussungen gleich groß für gleich zusammengesetzte Lösungen.

Diese Beeinflussungen liegen immer in einem bestimmten Sinne. Einerseits wird der Dampfdruck des Lösungsmittels geringer durch die Auflösung eines anderen Stoffes darin. Andererseits wird der Erstarrungspunkt des Lösungsmittels niedriger durch die Auflösung des anderen Stoffes.

Der erste Satz bezieht sich nur auf den Dampfdruck des Stoffes allein, der im Ueberschusse vorhanden ist, und den wir deshalb das Lösungsmittel nennen, und nicht etwa auf den gesamten Dampfdruck der Lösung. Es wird mit anderen Worten nur der Teildruck des Lösungsmittels vermindert. Daher kann man auch nicht ohne weiteres einen entsprechenden Satz für den Siedepunkt aussprechen. Der Siedepunkt einer

Lösung liegt nur dann höher als der des Lösungsmittels, wenn der gelöste Stoff nicht merklich flüchtig ist. Beteiligt er sich aber selbst an der Zusammensetzung des Dampfes, so hängt es von der Zusammensetzung des letzteren ab, in welchem Sinne sich der Siedepunkt verschiebt. Ist von dem gelösten Stoffe im Dampfe verhältnismäßig weniger vorhanden, als in der Flüssigkeit, so wird der Siedepunkt steigen, doch nicht um so viel, als wenn vom gelösten Stoffe gar nichts in den Dampf überginge. Ist umgekehrt verhältnismäßig mehr von dem gelösten Stoffe im Dampfe, als in der Flüssigkeit, so wird der Siedepunkt niedriger sein, als der des Lösungsmittels. Ist endlich das Verhältnis beiderseits gleich, so erfolgt gar keine Aenderung des Siedepunktes. Der Beweis für diese Sätze ergibt sich aus der Betrachtung der Siedelinien von Lösungen, insbesondere beim Maximum oder Minimum des Siedepunktes (S. 207 und 214).

Auch für die Erstarrungstemperaturen gelten ähnliche Betrachtungen. Der oben ausgesprochene Satz, daß die Lösungen bei tieferer Temperatur Eis*) abscheiden als das reine Lösungsmittel, gilt nur unter der (meist erfüllten) Voraussetzung, daß das Eis aus dem reinen Stoffe besteht. Bildet sich aber eine feste Lösung, so gelten ganz die gleichen Gesetze, wie beim Sieden: der Gefrier-

*) Unter „Eis“ verstehe ich hier allgemein die einer Flüssigkeit entsprechende hylotrope feste Phase.

punkt fällt, wenn in der festen Lösung verhältnismäßig weniger von dem gelösten Stoffe vorhanden ist, als in der flüssigen; er steigt im umgekehrten Falle und er bleibt unverändert, wenn die Zusammensetzung beiderseitig gleich ist. Wegen der Seltenheit der festen Lösungen werden wir künftig von dieser Möglichkeit absehen, soweit sie nicht besonders erwähnt wird.

Die molare Dampfdruckverminderung. Da alle gelösten Stoffe den Dampfdruck vermindern, und zwar innerhalb nicht allzu enger Grenzen proportional dem Gehalte der Lösung, so entsteht die Frage, von welchen Eigenschaften der Betrag dieser Verminderung für einen gegebenen Gehalt abhängig ist. Oder man kann auch umgekehrt fragen, welche Mengen gleiche Verminderungen hervorbringen.

Die Antwort, welche die Erfahrung gibt, ist die folgende: äquimolare Lösungen bewirken gleiche Verminderungen.

Unter äquimolaren Lösungen verstehen wir gemäß den Darlegungen des vorigen Paragraphen solche Lösungen, welche gleichviel Mole der verschiedenen Stoffe in einer gegebenen Menge des Lösungsmittels enthalten. Oder, was auf das gleiche hinausläuft, solche Lösungen, welche auf je ein Mol der verschiedenen Stoffe gleiche Mengen des Lösungsmittels enthalten.

Hieraus geht hervor: zwischen dem Gaszustande und dem Zustande einer verdünnten Lösung besteht bezüglich des ge-

lösten Stoffes eine bestimmte Aehnlichkeit. Gleiche Volume verschiedener Gase bestimmen Mengen, die in einfachen Beziehungen zu den Verbindungsgewichten stehen; ebenso bestimmen gleiche Verminderungen des Dampfdruckes solche Mengen verschiedener Stoffe, die in denselben einfachen Beziehungen zu den Verbindungsgewichten stehen. Diese beiderseits bestimmten Mengen sind in der Mehrzahl der Fälle einander proportional (oder bei passender Wahl der Einheiten gleich); man kann daher die Bestimmung von Molargewichten, die bisher an den Gaszustand geknüpft war, auf alle Stoffe ausdehnen, die sich in irgendeinem flüchtigen Lösungsmittel auflösen lassen.

Man nennt solche Eigenschaften, welche für äquimolare Mengen gleich sind, kolligative Eigenschaften. Außer dem Gasvolum und der Dampfdruckverminderung gibt es noch mehrere kolligative Eigenschaften.

Der osmotische Druck. Die beschriebene Beziehung zwischen dem Dampfdruck der Lösungen und dem des reinen Lösungsmittels beruht ebenso wie die anderen an Lösungen auftretenden kolligativen Eigenschaften auf Energieänderungen, welche beim Zustandekommen von Lösungen betätigt werden. Es wurde bereits betont, daß eine einmal entstandene Lösung sich nie freiwillig, d. h. ohne äußeren Arbeitsaufwand, wieder in ihre Bestandteile trennt. Daraus folgt umgekehrt, daß Arbeitsbeträge ausgegeben werden und bei pas-

sender Einrichtung auch benutzt werden können, wenn Lösungen aus ihren Bestandteilen entstehen. Ganz das gleiche findet statt, wenn ein Gas bei irgendeinem Vorgange entsteht. Sei P der Druck, unter dem es sich entwickelt und V das Volum, welches die betrachtete Menge einnimmt, so ist, damit das Gas sich bilden kann, der Druck P über das Volum V zu überwinden, und da die Arbeit gleich dem Produkt von Druck und Volum ist, so beträgt diese PV. Vergleicht man je ein Mol der verschiedenen Gase, so ist der Wert dieser Arbeit PV für alle der gleiche, nämlich $PV = RT$. Diese Arbeit ist unabhängig von dem Drucke P, denn da das Volum dem Drucke umgekehrt proportional ist, so hat das Produkt PV immer denselben Wert, welches der Druck auch sei. Im übrigen ist die Arbeit der absoluten Temperatur T proportional, wie aus der Formel $PV = RT$ unmittelbar hervorgeht. Umgekehrt muß die Arbeit PV aufgewendet werden, wenn man ein Gas zum Verschwinden bringen, d. h. in einen festen Stoff oder eine Flüssigkeit verwandeln will. Die durch den Molarbegriff ausgedrückte Beziehung besagt also mit anderen Worten, daß molare Mengen verschiedener Gase solche Mengen sind, bei deren Entstehung der gleiche Betrag von äußerer Arbeit oder Volumenergie ausgegeben worden ist (gleiche Temperatur vorausgesetzt), und daß andererseits solche Mengen verschiedener Gase einfache Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte aufweisen.

Sehr ähnliche Verhältnisse bestehen nun bei den Lösungen. Wenn man eine Lösung mit dem reinen Lösungsmittel überschichtet, so tritt alsbald der Vorgang der Diffusion ein, durch welchen der gelöste Stoff selbsttätig sich in dem Lösungsmittel verbreitet; dieser dauert so lange, bis in allen Teilen der Lösung die gleiche Konzentration besteht. Ganz ebenso verbreitet sich ein Gas, das mit einem leeren Raume in Berührung steht, alsbald in diesen hinein, und es entsteht erst dann ein Ruhezustand, wenn die Konzentration des Gases überall im gesamten Raume die gleiche ist. Unter Konzentration versteht man in beiden Fällen dasselbe, nämlich die Menge des fraglichen Stoffes (des gelösten Stoffes oder des Gases) in der Raumeinheit. Man kann hier die Gewichtskonzentration von der molaren unterscheiden. Erstere wird durch das Gewicht in Grammen gemessen, welches in einem ccm des Raumes enthalten ist, letztere durch die Anzahl der Mole in dem gleichen Raume. Bei Gasen stimmt die Definition der Gewichtskonzentration mit der der Dichte überein, bei Lösungen drückt die Gewichtskonzentration die Teildichte des gelösten Stoffes in dem von der Lösung eingenommenen Raume aus.

Somit spielt bei den Lösungen das reine Lösungsmittel dieselbe Rolle, wie der leere Raum bei Gasen.

Wenn ein Gas an einen leeren Raum grenzt, so kann man seine Verbreitung in diesem ver-

hindern, indem man eine feste Scheidewand anbringt. Diese erfährt einen Druck, der von dem Volum und der Temperatur des Gases abhängt; bei gleichen Werten beider üben molare Mengen verschiedener Gase gleiche Drucke aus, deren Wert durch den Ausdruck $P = RT/V$ gegeben ist.

Wenn eine Lösung an das reine Lösungsmittel grenzt, so kann man gleichfalls die Verbreitung des gelösten Stoffes in dieses hindern, wenn man eine Scheidewand anbringt. Soll diese Scheidewand einen meßbaren Druck erfahren und aufnehmen, so muß sie sich bewegen können, indem sie dem gelösten Stoffe gestattet, ein größeres Volum anzunehmen. Hierzu ist aber erforderlich, daß sich der gelöste Stoff in einem grösseren Volum des Lösungsmittels verbreitet. Die Scheidewand müßte also ungehindert sich innerhalb des Lösungsmittels bewegen können, d. h. dieses durchlassen, ohne doch den gelösten Stoff durchtreten zu lassen. Daß es solche Scheidewände gibt, läßt sich an Pflanzenzellen erkennen, welche im lebenden Zustande gewisse Stoffe im Zellsaft gelöst enthalten und diese trotz ihrer Berührung mit reinem Wasser nicht austreten lassen, während sie andererseits dem Wasser den Durchgang durch die Zellwand nicht verhindern. Auch hat es sich als möglich gezeigt, solche Wände künstlich herzustellen, welche wenigstens für gewisse Stoffe undurchlässig sind. Derartige Wände nennt man halbdurchlässige. Halbdurchlässige Wände spielen also den gelösten Stoffen gegenüber die-

selbe Rolle, wie die festen Wände den Gasen gegenüber, und alle Operationen, die man mit diesen an Gasen ausführt, lassen sich an Lösungen mit jenen entsprechend wiederholen.

Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß die Drucke, welche derartige halbdurchlässige Wände zwischen Lösungen verschiedener Konzentration erfahren, ganz denselben Gesetzen unterworfen sind, wie die Drucke der Gase. Man nennt diese Lösungsdrucke gegen halbdurchlässige Wände osmotische Drucke. Durch J. H. van't Hoff ist nachgewiesen worden, daß diese osmotischen Drucke durch das Gasgesetz $PV = RT$ dargestellt werden. Es ist erstens der osmotische Druck umgekehrt proportional dem Volum oder, was dasselbe ist, direkt proportional der Konzentration oder Teildichte, ferner ist der osmotische Druck proportional der absoluten Temperatur, und endlich beträgt er bei gegebenen Werten von Volum und Temperatur gerade ebensoviel, als der Gasdruck desselben Stoffes betragen würde, wenn er als Gas bei dieser Temperatur in diesem Raume enthalten wäre. Daraus ergibt sich, daß die Konstante R auch für äquimolare Mengen gelöster Stoffe den gleichen Wert hat, und daß dieser Wert gleich dem für Gase gültigen ist. Mißt man also den Druck in Atmosphären, so gilt für den osmotischen Druck gelöster Stoffe wieder die Gleichung $PV = 82.1\,T$.

Ein gelöster Stoff wird also bei Aenderungen seiner Konzentration ebenso Arbeit ausgeben oder

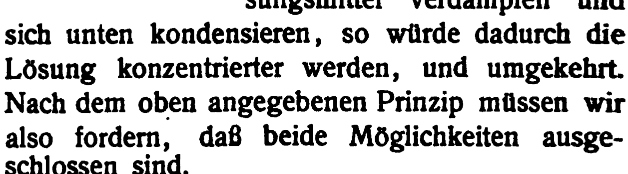
aufnehmen, wie ein Gas bei Aenderungen seiner Dichte. Während aber Dichteänderungen bei Gasen (abgesehen vom Einflusse der Temperatur) im allgemeinen nur durch mechanische Mittel, wie Zylinder mit Stempel und dgl. bewirkt werden können, lassen sich Aenderungen der Konzentration durch alle Verfahren bewirken, bei welchen der Lösung Lösungsmittel zugeführt oder entzogen werden. Eine halbdurchlässige Wand ist nur eines dieser Mittel; ein anderes besteht darin, daß man das Lösungsmittel verdampfen läßt, ein drittes darin, daß man es in Gestalt einer festen Phase, d. h. durch teilweises Erstarren herausnimmt. Von diesem Standpunkte aus erkennt man alsbald die Notwendigkeit der oben (S. 425) ausgesprochenen Beziehungen: eine Siedepunktserhöhung, entsprechend der aufzuwendenden Trennungsarbeit an der Lösung, tritt nur ein, wenn der entfernte Teil, der Dampf, weniger von dem gelösten Stoffe enthält, als die Hauptlösung. Enthält er ebensoviel, so liegt keine Trennungsarbeit vor und es erfolgt auch keine Aenderung des Siedepunktes; enthält er mehr, so erfolgt die entgegengesetzte Wirkung, nämlich eine Verdünnung und daher eine Erniedrigung des Siedepunktes.

Die entsprechenden Aenderungen des Erstarrungspunktes stehen mit den eben erwähnten Aenderungen des Siedepunktes in einer unmittelbaren Beziehung durch die Dampfdrucke von Lösung und Eis, so daß sie aus jenen abgeleitet werden können, wie bald gezeigt werden wird.

Zahlenmässige Beziehungen. Die eben angestellten Betrachtungen lassen sich in Formeln übersetzen, indem man von dem wiederholt ausgesprochenen Prinzip Gebrauch macht: was auf eine Weise im Gleichgewicht ist, ist auf alle Weise im Gleichgewicht. Wir denken uns eine Lösung durch eine halbdurchlässige Wand mit dem reinen Lösungsmittel ins Gleichgewicht gesetzt, indem wir uns zum Ausgleich des osmotischen Druckes des hydrostatischen Druckes einer gehobenen Flüssigkeitssäule bedienen. Haben wir ein solches im Gleichgewicht befindliches Gebilde hergestellt und definiert, so können wir behaupten, daß es in bezug auf jeden beliebigen Vorgang im Gleichgewichte ist, durch welchen die Voraussetzung dieses Zustandes, nämlich die Aufrechterhaltung einer bestimmten Konzentration in der Lösung, beeinflusst werden könnte. Es müssen mit anderen Worten die bestimmenden Größen, auf denen jene anderen Aenderungen beruhen würden, solche Werte haben, daß diese Aenderungen unmöglich gemacht werden.

Es sei, Fig. 64, ein Gefäß mit dem reinen Lösungsmittel gegeben, in welchem ein unten durch eine halbdurchlässige Wand verschlossener Zylinder steht, der mit einer bestimmten Lösung gefüllt ist. Die Höhe der Füllung sei so bemessen, daß der hydrostatische Druck der Lösung gerade hinreicht, um dem osmotischen Drucke an der halbdurchlässigen Wand das Gleichgewicht zu halten. Dann befindet sich das Gebilde be-

züglich des osmotischen Druckes im Gleichgewicht, d. h. es kann weder aus der Lösung im Zylinder Lösungsmittel durch die halbdurchlässige Wand gepreßt werden (wodurch die Lösung konzentrierter würde), noch kann an gleicher Stelle Lösungsmittel unter Hebung der Flüssigkeitssäule eindringen (wodurch die Lösung verdünnter würde).


Fig. 64.

Nun besteht aber die Möglichkeit, die Lösung zu verdünnen oder zu konzentrieren auch insofern, als der Dampf des Lösungsmittels den Transport besorgen kann. Würde an der offenen Oberfläche der Lösung im Zylinder das Lösungsmittel verdampfen und sich unten kondensieren, so würde dadurch die Lösung konzentrierter werden, und umgekehrt. Nach dem oben angegebenen Prinzip müssen wir also fordern, daß beide Möglichkeiten ausgeschlossen sind.

Auf den ersten Blick könnte man hieraus schließen wollen, daß der Dampfdruck der Lösung gleich dem des Lösungsmittels sein müsse, und daß daher durch die Auflösung eines Stoffes in einer flüchtigen Flüssigkeit überhaupt keine Beeinflussung ihres Dampfdruckes möglich sein dürfte. Dieser Schluß steht im Widerspruch mit der Erfahrung; es ist seit mehr als einem Jahrhundert bekannt, daß beispielsweise der Siede-

punkt des Wassers durch das Auflösen von Salzen erhöht wird. In der Tat würde bei jenem Schlusse übersehen werden, daß zwei Gefäße mit gleicher Flüssigkeit, die in verschiedener Höhe stehen, keineswegs im Gleichgewichte sind. Verbindet man beide durch eine Röhre, so fließt infolge der Schwere die obere Flüssigkeit in das untere Gefäß, und besteht ihre Verbindung nur in einer gemeinsamen Dampfatmosphäre, so destilliert aus dem gleichen Grunde die obere Flüssigkeit zur unteren. Denn was auf eine Weise nicht im Gleichgewicht ist, ist auf keine Weise im Gleichgewicht.

Tatsächlich besteht zwischen der oberen und der unteren freien Flüssigkeitsfläche ein Druckunterschied, der gleich dem hydrostatischen Drucke des Dampfes ist, der den Raum ausfüllt. Damit also in unserem Apparate mit der halbdurchlässigen Wand und der gehobenen Lösung ein Gleichgewicht besteht, muß der Dampfdruck der Lösung um so viel kleiner gegenüber dem des reinen Lösungsmittels sein, als dieser hydrostatische Druck des Dampfes beträgt, welcher die gleiche Höhe hat, wie die osmotisch gehobene Flüssigkeitssäule. Die Dampfdruckverminderung verhält sich somit zum osmotischen Drucke, wie die Dichte des Dampfes zu der Flüssigkeit.

Um diese Betrachtungen in Formeln umzusetzen, nennen wir h die Höhe der Flüssigkeits- und Dampfsäule und D die Dichte der Flüssigkeit. Der hydrostatische Flüssigkeitsdruck, der gleich dem osmotischen Druck P_0 ist, hat dann

den Wert $P_0 = hD$. Andererseits ist der osmotische Druck gleich dem Gasdruck, den der gelöste Stoff in dem Raume der Lösung ausüben würde, wenn es dort bei gleichem Molargewicht in Gasgestalt vorhanden wäre. Dieser Druck ist daher durch die Gasgleichung $P_0 V = RT$ gegeben; es ist also $P_0 = RT/V$. Hierin ist noch das Volum V durch die Daten der Lösung zu ersetzen. Die Lösung enthalte N Mole des Lösungsmittels auf ein Mol des gelösten Stoffes. Ist M das Molargewicht des Lösungsmittels, so ist das Gewicht desselben auf ein Mol des gelösten Stoffes gleich NM und das Volum gleich NM/D. Wir nehmen hierbei die Lösung als so verdünnt an, daß wir Dichte und Volum der Lösung gleich denen des reinen Lösungsmittels setzen dürfen. Für den osmotischen Druck erhalten wir somit den Wert $P_0 = RTD/NM$, und da andererseits $P_0 = hD$ ist, so ergibt sich die Höhe der Flüssigkeitssäule $h = RT/NM$.

Diesen Wert können wir nun benutzen, um den hydrostatischen Druck der Dampfsäule zu berechnen. Dieser ist gleich hd, wo d die Dichte des Dampfes ist, und stellt die Verminderung des Dampfdruckes dar, welche das Lösungsmittel durch Auflösung des fremden Stoffes erfahren hat. Wir bezeichnen diese Verminderung mit Δ, und setzen daher $\Delta = hd$. Um hierin die Unbekannte d zu finden, bedienen wir uns wieder der Gasgleichung, die wir auf den vorhandenen Dampf anwenden. In dem Ausdruck $pv = RT$ ist p der

Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und v das Volum von einem Mol desselben bei dem Drucke p. Die Dichte d ist daher gleich dem Gewichte von einem Mol oder dem Molargewichte M des Lösungsmittels, geteilt durch das Volum, und da $v = RT/p$ ist, so ergibt sich $d = Mp/RT$. Multipliziert man diesen Wert mit dem für h, nämlich $h = RT/NM$, so folgt $\Delta = hd = p/N$ oder $p/\Delta = N$.

Wie man sieht, wird die Endformel dadurch, daß sich R, T und M herausheben, überaus einfach. Die Anzahl der Mole Lösungsmittel auf ein Mol des gelösten Stoffes ist gleich dem Verhältnis des Dampfdruckes des Lösungsmittels zu der Dampfdruckverminderung in der Lösung. Nennen wir den reziproken Wert $1/N$ die molare Konzentration und das Verhältnis Δ/p die relative Dampfdruckverminderung, so ist die relative Dampfdruckverminderung gleich der molaren Konzentration.

Erörterung. Das eben ausgesprochene Ergebnis ist bemerkenswert wegen seiner Einfachheit. Es enthält weder eine Beziehung auf die Temperatur, noch eine solche auf die Natur der beteiligten Stoffe, sondern die verhältnismäßige Beeinflussung des Dampfdruckes wird ausschließlich durch das Zahlenverhältnis der Mole des gelösten Stoffes zu den Molen des Lösungsmittels bestimmt.

Man kann zunächst verstehen, daß der Einfluß der Temperatur verschwindet. Denn durch

eine Steigerung der Temperatur wird zwar der osmotische Druck gesteigert, da er proportional der absoluten Temperatur zunimmt, indem man das Volum der Lösung bei der sehr geringen Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten als konstant betrachten kann. Die Dichte des Dampfes dagegen würde proportional der absoluten Temperatur abnehmen, wenn der Druck derselbe bliebe. Die Dampfsäule, welche die Dampfdruckverminderung darstellt, würde somit bei höherer Temperatur allerdings höher werden, im gleichen Verhältnis aber dünner, so daß der hydrostatische Druck der gleiche bliebe und der Temperatureinfluß herausfiele. Nun bleibt aber der Dampfdruck nicht derselbe, sondern nimmt nach Gesetzen zu, die von der Natur der Flüssigkeit abhängen. In gleichem Verhältnis aber, wie die entsprechende Dichte des Dampfes zunimmt, nimmt auch der hydrostatische Druck der Dampfsäule zu, so daß sie immer den gleichen Bruchteil des Dampfdruckes bildet. Daraus folgt, wie auch die Formel ergeben hat, daß nicht die absolute, sondern die verhältnismäßige Dampfdruckverminderung von der Temperatur unabhängig ist. Gleichzeitig erkennt man, daß die Einfachheit des Ergebnisses daher rührt, daß die Gasgleichung auf beide Teile der betrachteten Beziehung, den osmotischen Druck und den Zustand des Dampfes im Gefäß, Anwendung findet und die von ihr bedingten Abhängigkeiten sich dadurch herausheben.

Die gleiche Ursache ist dafür maßgebend, daß nur das Molarverhältnis die relative Dampfdruckverminderung bestimmt. Die osmotische Steighöhe $h = RT/NM$ wird vom Molargewicht M und der Temperatur gerade im umgekehrten Sinne beeinflußt, wie die Dichte des Dampfes $d = Mp/RT$, so daß sich im Produkt beider diese Einflüsse herausheben und nur die Beziehung zwischen Molarverhältnis, Dampfdruck und Verminderung übrig bleibt, welche sich oben ergeben hatte.

Allgemein ist noch zu bemerken, daß aus dem Umstande, daß der osmotische Druck immer ein positiver Wert ist, daß also durch ihn die Flüssigkeitssäule in unserem Apparate jedenfalls nur gehoben, niemals aber gesenkt werden kann, mit Notwendigkeit folgt, daß gelöste Stoffe, die einen osmotischen Druck ausüben, den Dampfdruck ihres Lösungsmittels jedenfalls nur erniedrigen, niemals aber erhöhen können. Es gibt gewisse Lösungen, die sich mechanisch und optisch nicht sicher von den gewöhnlichen Lösungen unterscheiden lassen, die aber keinen meßbaren osmotischen Druck ausüben. Solche Lösungen, welche man kolloide Lösungen nennt, zeigen auch keine meßbare Beeinflussung des Lösungsmittels in Bezug auf dessen Dampfdruck.

Beeinflussung des Gefrierpunktes. Zu den Gesetzen der Erniedrigung des Gefrierpunktes gelangt man am unmittelbarsten durch die Betrachtung der Dampfdrucke von Lösung und Eis. Nach

dem gleichen Prinzipe, welches den Übergang von den osmotischen Gesetzen zu denen der Dampfdruckerniedrigung ermöglicht hatte, werden wir sagen können, daß Eis und Lösung nur bei einer solchen Temperatur im Gleichgewicht sein können, bei welcher der Dampfdruck beider gleich ist. Denn wären beide Dampfdrucke verschieden, so würde entweder das Lösungsmittel zum Eise destillieren und die Konzentration würde zunehmen, oder es würde umgekehrt Eis zur Lösung destillieren und die Konzentration würde abnehmen.

Zunächst kann die Lösung mit dem Eise beim Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels nicht im Gleichgewichte sein, denn dort hat die feste Phase den gleichen Dampfdruck, wie die flüssige, während die Lösung jedenfalls einen kleineren Dampfdruck hat. Der Unterschied zwischen dem Dampfdrucke der festen und flüssigen Phase liegt so, daß oberhalb des Schmelzpunktes der erstere größer, unterhalb aber kleiner ist, als der zweite. Eine Gleichheit der Dampdrucke von Eis und Lösung ist also nur unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Lösungsmittels möglich.

Ist in Fig. 65 die Dampfdrucklinie des reinen Lösungsmittels mit „Wasser" bezeichnet, so liegt die Dampfdrucklinie der hylotropen festen Phase in der durch „Eis" angedeuteten Weise zu ihr. Bei der Schmelztemperatur f sind beide Drucke gleich, unterhalb derselben liegt der des Eises unter dem des Wassers. Die Dampfdrucklinie der Lösung verläuft bei kleinen Temperaturver-

schiedenheiten, die hier allein in Frage kommen, annähernd parallel zu der des Lösungsmittels, entsprechend den im vorigen Paragraphen entwickelten Gesetzen, und zwar ist der Abstand zwischen beiden proportional der molaren Konzentration der Lösung.

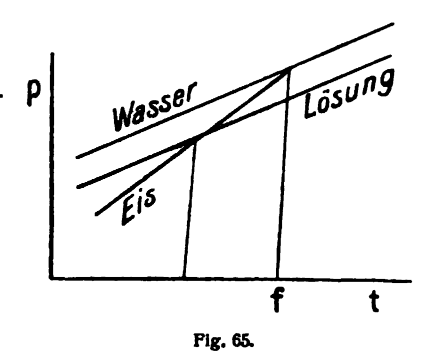


Fig. 65.

Der Gefrierpunkt der Lösung ist nun durch den Durchschnittspunkt der beiden Dampfdrucklinien für Lösung und Eis gegeben, gemäß der soeben dargelegten Bedingung für das Gleichgewicht. Wie man sieht, liegt er bei niedrigeren Temperaturen, als der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Betrachtet man die Dampfdrucklinien über die in Frage kommenden Strecken als Gerade und die Linien für Wasser und Lösung als parallel, so erkennt man unmittelbar, daß die Gefrierpunktserniedrigung proportional der Dampfdruckverminderung ist. Das Verhältnis beider Größen hängt im übrigen von dem Winkel zwischen den Linien für Eis und Wasser ab.

Hieraus ergibt sich zunächt, daß äquimolare Lösungen verschiedener Stoffe in demselben Lösungsmittel gleiche Gefrierpunktserniedrigungen verursachen müssen. Die Erfahrung hat diesen Satz erwiesen, lange bevor seine Beziehung zu den Gesetzen des osmotischen Druckes bekannt war. Ferner muß die Erniedrigung proportional der molaren Konzentration sein. Da die letztere ihrerseits der Gewichtskonzentration proportional ist, so muß es auch die Erniedrigung sein. Dieser Satz ist seit länger als einem Jahrhundert experimentell bekannt gewesen. Endlich aber muß bei verschiedenen Lösungsmitteln der Betrag der Erniedrigung von denselben Ursachen abhängen, welche den Winkel zwischen den beiden Dampfdrucklinien für Wasser und Eis bestimmen.

Da die Theorie dieser Beziehung in diesem Buche nicht entwickelt worden ist, so soll auch auf diese Anwendung hier nicht eingegangen werden. Es genüge die Angabe, daß dieser Winkel (bezw. seine Tangente) proportional der Schmelzwärme der festen Phase zunimmt. Daraus folgt, daß die Gefrierpunktserniedrigung sich umgekehrt verhalten wird, wie die Schmelzwärme, denn der Durchschnitt rückt um so weiter hinaus, je kleiner der Winkel ist. Auch dies hat die Erfahrung bestätigt.

Man kann zum Schlusse noch fragen, weshalb die Gefrierpunktsbeziehungen nicht die gleiche Einfachheit zeigen, wie die Dampfdruckverminderungen. Die Ursache liegt darin, daß bei diesen

Zustände gleicher Temperatur verglichen werden, bei jenen solche verschiedener Temperatur. Man kann anstatt nach der Verminderung des Dampfdruckes nach der entsprechenden Erhöhung des Siedepunktes durch aufgelöste Stoffe fragen, wodurch auch hier Temperaturunterschiede eingeführt werden. Das Ergebnis der entsprechenden Rechnung ist eine Formel, welche der der Gefrierpunktserniedrigung ganz ähnlich ist.

Bedeutung der Lösungsgesetze. Da die Lösungsgesetze die Energie- oder Arbeitsbeträge bestimmen, welche bei der Entstehung der Lösungen nicht allein, sondern auch bei jeder Konzentrationsänderung in Frage kommen, so geben sie das Mittel an die Hand, die Gleichgewichtsbedingungen für alle Vorgänge aufzustellen, bei denen Konzentrationsänderungen stattfinden. Hierdurch bilden sie die Grundlage für die Lehre vom chemischen Gleichgewicht in Lösungen, für die Theorie der elektromotorischen Kräfte in Voltaschen Ketten usw. Auf diese Anwendungen wird indessen gegenwärtig nicht eingegangen werden. Bezüglich eines früher erwähnten Problems ergeben die Lösungsgesetze eine grundsätzlich vollständige Lösung. Es war (S. 418) erwähnt worden, daß die Auswahl der Verbindungsgewichte aus den möglichen multiplen Werten auf Grund der Molargewichte und der Regel, daß keine Bruchteile von Verbindungsgewichten in den Molargewichten vorkommen sollen, dadurch eine ziemlich weitgehende Beschränkung erfährt, daß von vielen

Elementen gas- oder dampfförmige Verbindungen nicht bekannt sind oder nicht unter Umständen bestehen, unter denen man eine Messung ausführen kann. Hier treten nun die Lösungsgesetze ein, mit deren Hilfe man Molargewichte an allen löslichen Stoffen ermitteln kann. Nun gibt es kaum einen Stoff, für den man nicht ein passendes Lösungsmittel ausfindig machen könnte, und somit ist die Möglichkeit allgemein gegeben, von allen Verbindungen der Elemente die Molargewichte zu bestimmen.

Hiedurch wird natürlich die Wahrscheinlichkeit, daß außer den bereits untersuchten Stoffen noch andere existieren mögen, deren Molargewicht nur einen Bruchteil des bisherigen Verbindungsgewichtes einer seiner Elemente enthalten sollte, äußerst klein, so daß man die auf Grund des so erweiterten Molarbegriffes ausgewählten Verbindungsgewichte allerdings als hinreichend sicher bestimmt ansehen darf.

Um dieses Ergebnis mit völliger wissenschaftlicher Ruhe benutzen zu können, muß man sich allerdings noch die Frage beantwortet haben, in welcher Beziehung das aus den Eigenschaften der Lösungen berechnete Molargewicht zu dem aus den Eigenschaften der Gase berechneten steht. Hierüber kann auf die Darlegungen von S. 435 verwiesen werden. Aus ihnen ging zunächst hervor, daß die Gültigkeit des Gesetzes der Dampfdruckerniedrigung (welches zuerst erfahrungsmäßig festgestellt worden war) die übereinstimmende Ge-

stalt des Gesetzes für den Gasdruck einerseits, für den osmotischen Druck andererseits zur Voraussetzung hat, also umgekehrt diese auf Grund jener erfahrungsmäßigen Feststellungen beweist. Was die Frage anlangt, ob die Molargrößen gleich ausfallen, je nachdem man sie aus dem Gasdrucke und dem osmotischen Drucke bestimmt, so gibt die Erfahrung hierauf gleichfalls im allgemeinen eine bejahende Auskunft. Einzelne Fälle, in denen aus Lösungen größere Werte des Molargewichtes gefunden wurden, als die gleichen Stoffe im Dampfzustande ergaben, ließen sich mit Sicherheit auf den Umstand zurückführen, daß in solchen Lösungen Vielfache des anderen Molargewichtes bestehen. Dies erwies sich als von der Natur des Lösungsmittels abhängig; ein und derselbe Stoff, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, ist vergleichbar mit einem Stoffe bei verschiedenen Temperaturen, und bereits bei den Elementen gibt es einzelne Fälle, wo je nach der Temperatur das Molargewicht in Gasform verschieden ist.

Ein anderer Fall, wo das Molargewicht in der Lösung zu klein ausfällt, wird später in dem Kapitel von den Ionen eingehender betrachtet werden.

Die kolligativen Eigenschaften. Die Eigenschaften, welche zu dem Molarbegriffe geführt haben, nennt man kolligative Eigenschaften; solche haben gleiche Werte für äquimolare Mengen der Stoffe, unabhängig von deren sonstiger Natur und

Beschaffenheit. Hierher gehört zunächst das Volum der Gase, oder allgemeiner ausgesprochen, der R-Wert in der Zustandsgleichung der Gase, und zweitens der entsprechende Wert in der Zustandsgleichung der Lösungen. Ferner gehören hierher alle die sekundären Eigenschaften, wie Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckverminderung oder Siedepunktserhöhung, welche durch die Zustandsgleichung der Lösungen bestimmt sind.

Es entsteht die Frage, ob noch mehrere solche Eigenschaften vorhanden sind, und in welcher Beziehung sie zu den genannten stehen.

Hier ist zunächst auf die Betrachtungen von S. 406 zu verweisen, nach denen viele Eigenschaften gleiche oder in einfachen rationalen Verhältnissen stehende Werte annehmen, wenn man sie auf die Verbindungsgewichte der betreffenden Stoffe bezieht. Kolligative Eigenschaften in dem eben definierten Sinne würden allerdings erst vorliegen, wenn die rationalen Faktoren, durch welche die auf die Verbindungsgewichte bezogenen Werte gleich werden, bei allen Eigenschaften die gleichen wären, wie sie es bei Gasen und Lösungen sind. Dies trifft im allgemeinen nicht zu. Gleiche Elektrizitätsmengen finden sich bei der Elektrolyse beispielsweise nicht mit äquimolaren Mengen der verschiedenen Stoffe vereinigt, sondern die hier auftretenden rationalen Faktoren sind ganz andere. Sie haben demgemäß auch zu einem anderen Begriff, dem der Äquivalente, geführt. Ebenso findet sich gleiche Wärmekapazität bei den Ele-

menten an Mengen, die im Verhältnis der Verbindungsgewichte stehen; bei Verbindungen sind sie proportional der Anzahl der Verbindungsgewichte der Elemente, die sich in der Verbindung vorfinden.

Als sehr nahe kolligativ hat sich indessen noch eine besondere Eigenschaft gezeigt, welche man die molekulare Oberflächenenergie nennt. Sie kommt reinen Flüssigkeiten zu und führt somit zu einer Molarbestimmung an solchen, wenn man annimmt, daß es sich um eine kolligative Eigenschaft handelt. Zugunsten einer solchen Annahme spricht die weitgehende Übereinstimmung der nach beiden Verfahren bestimmten Molargewichte; selbst die Besonderheiten, welche zu einer Verschiedenheit des Molargewichtes in Lösung je nach dem Lösungsmittel führen, finden einen entsprechenden Ausdruck in der molaren Oberflächenenergie.

Für den festen Zustand hat der Molarbegriff in dem hier benutzten Sinne noch keine Bedeutung, da noch kein einwandfreies Verfahren entwickelt worden ist, um die bei der Bildung oder Änderung fester Lösungen betätigten Arbeiten zu messen. Indessen liegt kein prinzipieller Grund gegen die Möglichkeit vor, ein solches Verfahren zu entwickeln, und damit würde der Molarbegriff auch auf feste Lösungen seine Anwendung finden.

Auf reine feste Stoffe könnte man den Molarbegriff gleichfalls anwenden, wenn man für sie kolligative Eigenschaften ermitteln könnte. Die

Ausdehnung des Gesetzes von der Gleichheit der molaren Oberflächenenergie (bei vergleichbaren Temperaturen) auf feste Stoffe ist bisher noch nicht ausführbar gewesen, weil die Messung der Oberflächenspannung fester Körper noch auf sehr große Hindernisse stößt. Auch kämen Schwierigkeiten in Betracht, die von der Kristallform herrühren.*)

---

*) Von derartigen Betrachtungen muß man sorgfältig die hypothetischen Untersuchungen über die sogenannte Molekulargrösse der gasförmigen, flüssigen und festen Stoffe trennen. Unter dieser versteht man die Größe der hypothetischen Molekeln, die man als die kleinsten Mengen definiert, welche unabhängig oder frei bestehen können. Durch verschiedenartige Betrachtungen, die alle mehr oder weniger willkürliche Annahmen oder andere Unsicherheiten enthalten, hat man versucht, sich über diese Größen Rechenschaft zu geben, wobei man zu der Annahme gelangt ist, daß die Gewichte der Molekeln den aus den Gas- und Lösungsgesetzen berechneten Molargewichten proportional sein müßten.

Neuntes Kapitel.

Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein jedes physische Geschehen verläuft in der Zeit. Wenn daher in den bisherigen Untersuchungen die Voraussetzung gemacht worden war, daß die Zeit keinen Einfluß auf die betrachteten Zustände hat, so liegt darin die andere Voraussetzung, daß die zeitlich bedingten Teile der Erscheinung bereits vorgegangen sind und zu einem Zustande geführt haben, welcher nicht mehr mit der Zeit veränderlich ist. Einem solchen Zustande streben alle uns bekannten Gebilde zu. Denn jeder unausgeglichene Energieunterschied ist eine Ursache dafür, daß etwas geschieht, d. h. daß sich der vorhandene Unterschied ausgleicht, was notwendig mit Änderungen des Energiezustandes in dem betrachteten Gebilde verbunden ist. Und Änderungen vorhandener Energien in Gestalt einer Verminderung ihrer Unterschiede sind das, worauf in letzter Analyse alles Geschehen hinausführt oder was mit allem Geschehen so unlöslich ver-

bunden ist, daß es als das Wesen des Geschehens betrachtet werden muß. Da nun die vorhandenen Energieunterschiede durch solches Geschehen ausgeglichen, d. h. kleiner gemacht und der Null genähert werden, so bewirkt das Geschehen seiner Natur nach eine Verminderung der Ursachen, warum etwas geschieht und beschränkt sich also selbst; ist der vorhandene Energieunterschied ausgeglichen, so hört selbsttätig die Ursache für irgend welche weitere Vorgänge auf.

Hieraus geht hervor, daß ein jedes Geschehen gegen Ende immer langsamer und langsamer verlaufen muß, so daß, falls es sich um stetige Erscheinungen handelt, das Ende erst nach unbegrenzt langer Zeit eintreten könnte. Die innerhalb einer einzigen Phase verlaufenden oder homogenen chemischen Reaktionen stellen einen solchen Fall dar, da bei ihnen Unstetigkeiten noch nie mit Sicherheit beobachtet worden sind. Da aber andererseits unsere Hilfsmittel des Nachweises und der Messung von Stoffen stets von begrenzter Empfindlichkeit sind, so gibt es für jede derartige Reaktion eine begrenzte Zeit, nach welcher man keine Änderung im Gebilde mehr beobachten kann. Diese Zeit wächst natürlich mit der Verfeinerung der Hilfsmittel, bleibt aber nichtsdestoweniger stets endlich.

Die oben gemachte Voraussetzung, daß die betrachteten Gebilde sich im Gleichgewicht befinden, also von zeitlicher Änderung frei sind, darf also grundsätzlich als erfüllbar und unter an-

gemessenen Bedingungen als erfüllt angesehen werden. Das, was jenseits unserer Mess- und Beobachtungshilfsmittel liegt, ist zunächst kein Gegenstand unserer Erfahrung und die Wissenschaft hat nicht nur keine Pflicht, hierüber etwas auszusagen, sondern auch kein Recht dazu. Insbesondere wissen wir nichts darüber, ob die als stetig vorausgesetzten Vorgänge auch in jenem Gebiete, das uns noch unzugänglich ist, beständig stetig bleiben. Tun sie dies nicht, so entfällt die Voraussetzung für den unbegrenzten Verlauf der fraglichen Vorgänge.

Zeitlich verlaufende Vorgänge kennzeichnet man durch ihre Geschwindigkeit. Daher gibt es so viele Arten der Geschwindigkeit, als es Arten von Vorgängen gibt, die sich in der Zeit vollziehen können. Für chemische Vorgänge haben wir eine chemische Geschwindigkeit zu definieren. Als solche bietet sich, da chemische Vorgänge auf dem Entstehen und Verschwinden von Stoffen beruhen, die Veränderung der Menge der beteiligten Stoffe in der Zeit an, und das Maß der Geschwindigkeit ist das Verhältnis der Veränderung solcher Mengen zu der inzwischen verflossenen Zeit. Als Zeiteinheit dient in der Wissenschaft allgemein die Sekunde, von der $24 \times 60 \times 60 = 86{,}400$ auf einen mittleren Sonnentag gehen. Über die chemische Einheit ist folgende Bemerkung zu machen.

Da es überall für uns nur auf die relativen, nicht auf die absoluten Stoffmengen ankommt,

so werden auch die chemischen Geschwindigkeiten oder Reaktionsgeschwindigkeiten auf die Änderungen der relativen Mengen der beteiligten Stoffe zu beziehen sein. Ferner werden wir die verschiednen Stoffe nicht nach Gewichten, sondern nach chemisch vergleichbaren Mengen messen. Als zweckmäßigste Einheit hat sich hierbei das Molargewicht (nicht das Verbindungsgewicht) herausstellt, und es wird weiterhin angenommen, daß alle benutzten chemischen Formeln Molarformeln seien. Haben wir also einen chemischen Vorgang, der durch die allgemeine Gleichung $m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \ldots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \ldots$ dargestellt wird, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges durch die Änderungen der relativeu Mengen von A_1, A_2, $A_3 \ldots$ bezw. B_1, B_2, $B_3 \ldots$ auszudrücken sein.

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die sich hier anbieten, ist am meisten in Gebrauch gekommen, die chemische Geschwindigkeit durch die Änderung der molaren Konzentration der beteiligten Stoffe zu definieren. Unter molarer Konzentration verstehen wir sachgemäß den reziproken Wert des Volums, in welchem ein Mol des fraglichen Stoffes enthalten ist, und wir finden diesen Wert, wenn wir die Zahl der Mole in des fraglichen Stoffes einem gegebenen Gebilde mit dessen Gesamtvolum dividieren. Allerdings führt diese Rechnungsweise nur dann auf einfache Verhältnisse, wenn das Volum des Gebildes während der Reaktion konstant bleibt; da aber bei

den meisten Versuchen, die in diesem Gebiete bisher messend durchgeführt worden sind, diese Voraussetzung erfüllt war (wenigstens mit großer Annäherung), so kann die Rechnungsweise beibehalten werden. Sie hat den Vorzug, daß wegen eines einfachen Gesetzes, das die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration verbindet, die entsprechenden theoretischen Betrachtungen besonders einfache und übersichtliche Gestalt erlangen.

Es ist noch zu bemerken, daß je nach dem Stoffe, auf welchen man die Rechnung bezieht, die Reaktionsgeschwindigkeit für einen und denselben Vorgang verschiedene Werte annehmen wird, falls die Molarkoeffizienten der oben angegebenen allgemeinen Gleichung $m_1, m_2, m_3, \ldots n_1, n_2, n_3 \ldots$ nicht zufällig alle gleich Eins sind. Doch stehen vermöge dieser Gleichung die auf verschiedene Stoffe bezogenen Werte notwendig in einfachen rationalen Verhältnissen, die durch die reziproken Werte der Molarkoeffizienten bestimmt sind.

Reaktionsgeschwindigkeiten, bei denen Stoffe entstehen, pflegt man positiv zu rechnen; solche bei denen Stoffe verschwinden, negativ. Daher haben alle Geschwindigkeiten, die sich auf die Stoffe beziehen, welche auf derselben Seite der Reaktionsgleichung stehen, übereinstimmmendes Vorzeichen.

Die veränderliche Geschwindigkeit. Nachdem vorstehend die beiden Größen, durch welche eine Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird,

nämlich die Konzentration und die Zeit, eine ausreichende Definition erfahren haben, können wir in einem gegebenen Falle die Reaktionsgeschwindigkeit als die Änderung der molaren Konzentration definieren, welche in einer Sekunde eingetreten ist. Eine solche Definition ist aber noch nicht eindeutig, weil die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen im allgemeinen veränderlich ist. Je nach dem Stadium, in welchem man die Reaktion untersucht, findet man wesentlich verschiedene Werte für die so definierte Geschwindigkeit, und diese selbst ist noch eine Funktion der Zeit oder der anderen, mit der Zeit veränderlichen Variablen, nämlich der Konzentrationen.

Außerdem ist bereits am Anfange und am Ende der Sekunde, während welcher der Umsatz gemessen werden soll, die Geschwindigkeit verschieden und man erhält für die Geschwindigkeit zu einer bestimmten Zeit verschiedene Werte je nach der Dauer der Beobachtung. In solchen Fällen ist die Geschwindigkeit nicht für eine endliche Zeitdauer zu berechnen, sondern für eine unbegrenzt kurze Zeit. Nennt man dt eine solche unbegrenzt kurze Zeit und dc die in dieser Zeit eingetretene Änderung der Konzentration (die demgemäß auch unbegrenzt klein sein wird), so ist die Definition einer veränderlichen Geschwindigkeit durch den Ausdruck dc/dt gegeben. Da man solche unbegrenzt kleine Beträge nicht messen kann, so muß man ihre Werte indirekt feststellen. Dies geschieht entweder durch Rechnung, falls

man die Geschwindigkeit als Funktion der Konzentrationen kennt, oder durch den Versuch. Wenn man nämlich in dem Ausdrucke dc/dt statt der unbegrenzt kleinen Werte endliche nimmt, die man beobachten und messen kann, und die wir mit $\triangle c$, bezw. $\triangle t$ bezeichnen, so nähert sich $\triangle c/\triangle t$ um so mehr dem Werte von dc/dt, je kleiner man $\triangle c$ und $\triangle t$ nimmt. Man bestimmt daher $\triangle c/\triangle t$ für endliche, bequem meßbare Werte und gleichzeitig für halb so große Werte. Stellt sich zwischen beiden Quotienten ein erheblicher Unterschied heraus, so muß man kleinere Intervalle nehmen, anderenfalls hat man einen Annäherungswert der Geschwindigkeit gewonnen, den man noch nach verschiedenen Methoden verbessern kann, deren Darlegung hier unterbleiben mag.

Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Zweckmäßigkeit der Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeiten auf Konzentrationen der beteiligten Stoffe macht sich in erster Linie durch den Umstand geltend, daß es möglich ist, auf dieser Grundlage ein einfaches Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit auszusprechen. Es ist nämlich unter sonst gleichen Umständen die Geschwindigkeit proportional der Konzentration der beteiligten Stoffe. Handelt es sich um einen einzigen Stoff, dessen Konzentration eine Änderung erfährt, so ist damit die ganze Gesetzmäßigkeit ausgedrückt. Handelt es sich um mehrere Stoffe, die an der Reaktion beteiligt

sind, so ist die Geschwindigkeit proportional der Konzentrationen sämtlicher beteiligter Stoffe, d. h. deren Produkt. Je nach den Umständen können diese Konzentrationen sich im Laufe des Vorganges vermindern, oder sie können (indem die verbrauchten Mengen aus einer anderen Phase nachgeliefert werden), praktisch konstant bleiben. Solche Unterschiede beeinflussen die Einzelheiten des zeitlichen Verlaufes, nicht aber den Gesamtcharakter der Erscheinung.

Die Entdeckungsgeschichte dieses Gesetzes ist eine ziemlich verwickelte, deren einzelne Kapitel zeitlich sehr weit auseinander liegen. Daß unter sonst gleichen Umständen die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration proportional ist, wurde schon in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts von C. F. Wenzel ausgesprochen, aber nicht durch Versuche belegt. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts hat dann Wilhelmy einen typischen Fall eines chemischen Reaktionsverlaufes einfachster Art experimentell und theoretisch in völlig zutreffender Weise bearbeitet. Die Fälle, wo mehrere Stoffe in Betracht kommen, sind von Wilhelmy zwar angedeutet worden, eine ausreichende Behandlung erfuhren sie aber erst durch Harcourt und Esson wie durch Guldberg und Waage in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts. Schon vorher hatten Berthelot und Péan de St. Gilles einen verwickelteren Fall angemessen, wenn auch nicht ganz richtig behandelt.

Gemäß dem allgemeinen Gesetze, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der Konzentrationen aller beteiligten Stoffe proportional ist, ergibt sich der charakteristische oder normale Verlauf einer chemischen Reaktion. Durch die Reaktion kann die Konzentration der Ausgangsstoffe nur vermindert, nie vermehrt werden; unter bestimmten Umständen kann sie praktisch konstant bleiben. Daraus folgt, daß am Anfange einer jeden Reaktion das maßgebende Produkt immer am größten ist, und daß es während der Reaktion abnimmt, höchstens konstant bleibt. Demgemäß beginnt auch jeder normale chemische Vorgang, falls er unter konstanten Bedingungen von Temperatur und Druck verläuft, so daß nur die Konzentrationen veränderlich sind, mit der größten Geschwindigkeit, und die Geschwindigkeit nimmt während des Verlaufes asymptotisch bis auf Null ab. Theoretisch ist demgemäß eine unendlich lange Zeit für die Vollendung der Reaktion erforderlich, doch ist praktisch eine Grenze durch die Begrenztheit unserer Hilfsmittel zum Nachweise äußerst kleiner Änderungen gegeben.

Abweichungen von diesem typischen Verlaufe treten ein, wenn die oben ausgesprochenen Bedingungen nicht erfüllt sind. Wird beispielsweise durch die Reaktion Wärme entwickelt und häuft sich diese in dem Gebilde an, so daß sich die Temperatur erhöht, so wird hierdurch auch die Geschwindigkeit erhöht, und der Vorgang kann

so verlaufen, daß er langsam anfängt und dann geschwinder wird. Aber schließlich muß doch immer wegen Erschöpfung der reagierenden Stoffe eine Verlangsamung eintreten, so daß der asymptotische Ausgang der chemischen Vorgänge eine ganz allgemeine Regel ist. Ähnlich ist der Fall, wo durch die Reaktion ein Stoff entsteht, der den Verlauf beschleunigt. Auch hier folgt auf eine anfängliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit später eine Abnahme und ein unendlich langsames Ende.

Katalysatoren. Die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene chemische Vorgänge verlaufen, ist von Fall zu Fall sehr verschieden und kann sich zwischen den äußersten Grenzen der Messbarkeit bewegen. Es gibt mit anderen Worten chemische Vorgänge, die so schnell, und andererseits solche, die so langsam verlaufen, daß wir die Zeitdauer ihres Verlaufes überhaupt nicht feststellen können. Hierbei sind zwei verschiedene Dinge zu unterscheiden. Wenn wir dadurch, daß wir zwei verschiedene Stoffe, z. B. zwei Flüssigkeiten, in Berührung bringen, einen chemischen Vorgang zwischen ihnen veranlassen, so wird dieser Vorgang zunächst nur dort stattfinden können, wo die verschiedenen Stoffe zur Berührung kommen, nämlich an den Flächen, wo der Stoff *A* an den Stoff *B* grenzt. Hierdurch bildet sich alsbald eine Schicht des Produktes zwischen beiden Massen aus, die erst beseitigt oder überschritten werden muß, damit der Vorgang sich

fortsetzen kann. Dies geschieht durch Diffusion und Konvektion. Erstere besteht darin, daß alle Stoffe einer zusammenhängenden Phase das Bestreben haben, sich gleichförmig innerhalb dieser Phase zu verteilen. Sowie eine Ungleichförmigkeit vorhanden ist, setzen die Stoffe sich selbsttätig in Bewegung, um die Gleichförmigkeit herzustellen. Diese Vorgänge erfolgen schnell nur über sehr kurze Streken; so wie es sich auch nur um einige Millimeter handelt, sind sehr erhebliche Zeiten erforderlich. Hier tritt nun die Konvektion oder mechanische Vermengung ein. Durch Umrühren, Schlagen, Quirlen und ähnliche Bewegungen werden die Berührungsflächen der verschiedenen Stoffe beständig vergrößert und nach anderen, bisher unbeteiligten Gebieten der Flüssigkeiten gelegt, so daß vermöge der Wirkung der Diffusion nur noch sehr kurze Wege zurückzulegen sind. Auf solche Weise können die mechanischen Verzögerungen eines chemischen Vorganges weitgehend vermindert werden.

Diese Dinge sind zwar praktisch sehr wesentlich, sie haben aber noch nichts unmittelbar mit der Reaktionsgeschwindigkeit im chemischen Sinne zu tun. Diese macht sich darin geltend, daß man in vielen Fällen diese mechanische Ausgleichung verschiedener Stoffe ausführen kann, bevor noch ein meßbarer oder erheblicher Anteil dieser Stoffe in chemische Wechselwirkung getreten ist. In der entstandenen gleichteiligen Lösung geht dann langsam der chemische Vorgang vor sich, den

man durch die entsprechende Änderung der Eigenschaften der Lösung verfolgen kann. Hier ist es, wo sich schnelle und langsame Vorgänge kenntlich machen; es gibt einerseits so schnelle, daß nach Herstellung der Gleichförmigkeit auch der Vorgang schon abgelaufen ist und man nur die Eigenschaften des entstandenen Produktes untersuchen kann, und andererseits gibt es so langsame, daß man nach Herstellung der Gleichförmigkeit noch bequem die Eigenschaften der unveränderten Ausgangslösung bestimmen kann, bevor der eintretende chemische Vorgang auf diese seinen ver änderten Einfluß ausgeübt hat. Allerdings wird man theoretisch annehmen müssen, daß auch im letzteren Falle bereits ein Teil der Stoffe die Umwandlung erfahren haben. Was behauptet wird, ist, daß dieser Teil unter Umständen unmeßbar gering ist. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man nach kurzer Frist die Messung wiederholt und nachsieht, ob man dasselbe Ergebnis erhält.

Von welchen Faktoren in einem gegebenen Falle die Geschwindigkeit abhängt, ist noch in weitem Maße unbekannt. Zunächst hat die Temperatur einen sehr großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, in solchem Sinne, daß die Geschwindigkeit sehr schnell mit steigender Temperatur zuzunehmen pflegt. Von allen Dingen, die sich mit der Temperatur verändern, zeigt die chemische Reaktionsgeschwindigkeit die größte Veränderlichkeit, denn in runder Zahl verdoppelt

sich ihr Wert innerhalb zehn Graden*). Eine der stärksten Temperaturveränderlichkeiten, die außerdem bekannt ist, die innere Reibung von Flüssigkeiten, hat rund einen Wert von 2% für den Grad, verdoppelt sich also erst innerhalb 50°. Da bei der Reaktionsgeschwindigkeit die Zunahme nach Art einer Exponentialfunktion der Temperatur erfolgt, so daß 20° den vierfachen, 30° den achtfachen Wert usw. bedingen, so sieht man, daß die mäßige Temperaturerhöhung von 100° die Reaktionsgeschwindigkeit auf ihren mehr als tausendfachen Wert steigert.

Die gleiche Zugänglichkeit für Beeinflussungen zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit anderen Faktoren gegenüber. Schon die Änderung des Lösungsmittels, innerhalb dessen gegebene Stoffe unter gleichen Bedingungen von Konzentration und Temperatur reagieren, kann die Geschwindigkeit innerhalb der weitesten Grenzen ändern, derart, daß dieselben Stoffe je nach dem Mittel, in dem sie gelöst sind, stürmisch reagieren oder praktisch indifferent erscheinen, d. h. auch nach Stunden und Tagen keine Veränderung zeigen. Auch hier ist nur wenig Bestimmtes bekannt, wenn man auch in großen Zügen angeben kann, daß die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel schnellere Reaktionen bewirken, als die sauerstoffreien.

Endlich gibt es zahlreiche Stoffe, deren Zusatz bereits bei sehr geringen Mengen die Ge-

---

*) Vergleichbar ist die Änderung des Dampfdruckes einer Flüssigkeit mit der Temperatur.

schwindigkeit einer gegebenen Reaktion ändert. In der Mehrzahl der Fälle beteiligen sich diese Stoffe insofern nicht an dem chemischen Vorgange, als man sie während desselben und nach seinem Ablaufe in praktisch unveränderter Menge in dem Reaktionsgebiete wiederfinden. Dies schließt allerdings nicht aus, daß sie sich an der Reaktion beteiligen, sondern erfordert nur die Annahme, daß die Beteiligung vorübergehend ist, d. h. daß diese Stoffe, falls sie sich mit irgend welchen vorhandenen Substanzen reagiert haben, sich aus den Reaktionsprodukten wieder in unverändertem Zustande frei machen. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß sie sich zwar Bestandteile von Zwischenprodukten der Reaktion bilden, daß aber diese Zwischenprodukte bei weiterem Verlaufe der Reaktion wieder zerstört werden, wobei jene Stoffe wieder in Freiheit gelangen.

Die Wirkung solcher Stoffe, welche Katalysatoren genannt werden, zeigt dieselbe ungemein große Mannigfaltigkeit in quantitativer Beziehung, die wir an den Reaktionsgeschwindigkeiten bereits allgemein beobachtet haben. In diesem Gebiete haben unter Umständen die kleinsten Stoffmengen noch sehr erhebliche Wirkungen, so daß von allen Mitteln, sehr kleine Mengen nachzuweisen, die katalytischen weitaus die empfindlichsten sind. Wo mit anderen Worten alle anderen Hilfsmittel des Nachweises bestimmter Stoffe längst versagt haben und ein gegebenes Objekt völlig frei von

ihnen erscheint, ermöglicht die katalytische Wirkung, die von diesem Objekt ausgeht, die stoffliche Anwesenheit jenes Katalysators nachzuweisen. Die größte Verdünnung, in welcher auf solche Weise noch ein bestimmtes Element nachgewiesen wurde, betrug etwa ein Mol in einer Milliarde Liter.

Bei weitem in den meisten Fällen ist die katalytische Wirkung eine Beschleunigung des vorliegenden Vorganges oder eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Ob es unmittelbar verzögernde Katalysatoren gibt, oder ob die tatsächlich beobachteten Verzögerungen von Reaktionen durch kleine Mengen anwesender Fremdstoffe jedesmal auf sekundäre Wirkungen (Lahmlegung anwesender beschleunigender Katalysatoren) zurückzuführen sind, ist noch nicht endgültig entschieden. Doch sind jedenfalls verzögernde Katalysatoren verhältnismäßig seltener beobachtet worden, als beschleunigende, deren es eine sehr große Anzahl gibt.

Die Katalysatoren sind mehr oder weniger spezifisch, d. h. jede besondere Reaktion verhält sich individuell gegenüber fremden Stoffen, die ihre Geschwindigkeit beeinflussen. Allerdings gibt es einige Stoffe, welche viele verschiedene Reaktionen katalysieren, aber ihre Wirkung läßt sich nicht etwa auf zwei Faktoren zurückführen, von denen der eine nur vom Katalysator, der andere von der Reaktion abhinge, sondern es sind Einflüsse maßgebend, welche von Fall zu Fall

verschieden, und deren etwaige Zusammenhänge mit anderen Eigenschaften oder Beziehungen noch nicht erkannt worden sind.

Das Vorwiegen der beschleunigenden Katalysatoren steht mit der Tatsache im Zusammenhange, daß sehr reine Stoffe häufig äußerst langsam reagieren. Da, wie erwähnt, die wirksamen Mengen katalytischer Stoffe oft weit geringer sind, als sie sich durch andere Hilfsmittel nachweisen lassen, so könnte man eine Behauptung des Inhaltes, daß reine Stoffe aufeinander überhaupt nicht mit meßbarer Geschwindigkeit reagieren, und daß alle tatsächlich verlaufenden Reaktionen durch die Anwesenheit minimaler Mengen katalytisch wirksamer Fremdstoffe verursacht würden, nicht allgemein widerlegen, wenn sie sich allerdings auch aus demselben Grunde nicht allgemein beweisen läßt. Wohl aber darf man allgemein schließen, daß in solchen Fällen, wo unter scheinbar gleichen Umständen die Geschwindigkeit einer gewissen Reaktion verschieden gefunden wird, ein noch unbekannter Katalysator tätig ist, dessen Konzentration oder sonstige Beschaffenheit die Verschiedenheit der als gleich angesehenen Bedingungen ausmacht.

Ideale Katalysatoren. Für die allgemeine Theorie ist die Existenz der Katalysatoren ein wichtiges Hilfsmittel zur idealisierenden Vereinfachung der tatsächlichen Vorgänge. Alle Wissenschaften bedienen sich derartiger Idealisierungen. Während in der Mechanik absolut starre

feste Körper, absolut bewegliche Flüssigkeiten usw. eine grundlegende Rolle spielen, benutzen wir in den anderen Teilen der Physik absolut vollkommene Gase, die genau der Gasgleichung gehorchen, absolut vollkommene Isolatoren für Wärme oder Elektrizität, absolut schwarze Körper, absolute Spiegel und dergl. Alle derartige Dinge existieren tatsächlich nicht; ihre Annahme ist also eine bewußte Abweichung von den wirklichen Verhältnissen. Sie haben aber die Beschaffenheit, daß sie Grenzfälle darstellen, denen sich die wirklichen Dinge mehr oder weniger annähern lassen und die durch die Einfachheit der Voraussetzungen eine einfache rechnerische Behandlung gestatten. Das Ergebnis der Rechnung ist allerdings demgemäß nie genau richtig; man hat aber jene idealen Fälle so gewählt, daß das Ergebnis sich der Richtigkeit in dem Maße annähert, als die tatsächlichen Bedingungen sich den gemachten Voraussetzungen annähern, so hat man die Möglichkeit einer entsprechenden Vorausbestimmung der wirklichen Verhältnisse. Außerdem hat man den Vorteil, daß man die Seiten der wirklichen Erscheinung kennen lernt, durch deren passende Abänderung man sich dem idealen Grenzfalle am besten annähern kann. Beispielsweise ergibt die Formel für das ideale Pendel gleichzeitig, in welchem Sinne man ein wirkliches Pendel ausführen muß, um die wichtigste Eigenschaft des idealen, die gleiche Dauer der Schwingungen, möglichst nahe zu erreichen.

In solchem Sinne gewähren die Katalysatoren ein theoretisches Mittel, um ideale chemische Zustände herzustellen. Denkt man sich einem langsam reagierenden Gebilde einen unbegrenzt wirksamen Beschleuniger zugesetzt, so wird dieses Gebilde zeitfrei, d. h. es kann nur Gleichgewichtszustände aufweisen. Alle die vorangegangenen Untersuchungen können nachträglich so idealisiert gedacht werden, als wenn die betrachteten chemischen Vorgänge sämtlich unter dem Einflusse solcher idealer Beschleuniger gestanden hätten, denn wir sind durchgängig von der Annahme ausgegangen, daß ein vollständiges Gleichgewicht überall erreicht worden sei. Umgekehrt kann man durch die Annahme idealer Verzögerer (oder durch die gleichwertige Annahme, daß ohne Beschleuniger keine Reaktion verlaufen könne, und daß Beschleuniger nicht anwesend seien) jedes in chemischer Umwandlung begriffene Gebilde in seinem Zustande fixiert denken und die darin vorhandenen Stoffe als keine weitere Einwirkung aufeinander ausübend ansehen. Mit den vorher angeführten physischen Idealen teilt auch dieses die Eigenschaft, daß es in aller Strenge nie verwirklicht ist, aber auch die andere, daß es sehr weitgehende Vereinfachungen der Betrachtungen gestattet, deren Ergebnisse ihrerseits mehr oder weniger weitgehend der Wirklichkeit sich annähern lassen.

Die Frage muß hier wie bei allen derartigen Idealisierungen gestellt werden, ob nicht durch

die gemachten Annahmen reelle Gesetzmäßigkeiten verletzt werden, wo dann die entsprechenden Ergebnisse nicht Grenzwerte, sondern tatsächlich fehlerhafte Werte darstellen würden. Wiewohl es im allgemeinen nicht ausführbar ist, eine solche Frage erschöpfend zu beantworten, so kann doch festgestellt werden, ob ein Widerspruch mit den allgemeinsten aller Gesetze, den Gesetzen der Energetik, vorhanden ist. Dies darf verneint werden. Die Annahme idealer Katalysatoren setzt voraus, daß die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge ohne proportionalen Energieaufwand zwischen Null und Unendlich verändert werden kann. Die physische Tatsache der Existenz wirklicher Katalysatoren, welche eine derartige Veränderung zwar nicht zwischen unendlichen, aber doch zwischen sehr weiten endlichen Grenzen getatten, beweist bereits, daß sehr große endliche Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Energieaufwand hervorgebracht werden können, so daß der Übergang auf die idealen Katalysatoren allerdings gerechtfertigt ist. Aus energetischen Gründen ist nämlich nur der Endzustand des Gebildes bestimmt, wenn seine Bedingungen gegeben sind, nicht aber ist die Zeit bestimmt, innerhalb deren dieser Endzustand erreicht werden muß. Auf diese haben ähnlich wie bei mechanischen, elektrischen, thermischen und anderen Gebilden noch mannigfache andere Faktoren Einfluß, welche nicht eindeutig durch die beiden Hauptsätze der Energetik bestimmt sind und daher noch eine ent-

sprechende Anzahl von Freiheiten bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen.

Durch diese Mannigfaltigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten, die zwischen Null und Unendlich variieren kann, entsteht nun auch für die chemischen Gebilde eine viel größere Mannigfaltigkeit, als unsere bisherigen Betrachtungen voraussehen ließen. Zustände, die an sich durchaus keine Gleichgewichtszustände sind, sich aber mit verschwindend kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten ändern, können uns aus diesem Grunde als Gleichgewichtszustände erscheinen. Dies bewirkt, daß Stoffe oder Lösungen sich unserer Beobachtung darbieten und Berücksichtigung verlangen, welche uns ganz unbekannt bleiben würden, wenn etwa durch einen besonderen Zufall alle irdischen chemischen Vorgänge sich mit einer unbegrenzt großen Geschwindigkeit (bezogen auf unsere menschlischen Bebachtungshilfsmittel) vollenden würden. Die neuen Probleme, insbesondere das der Isomerie und Konstitution, welche durch diesen Umstand hervorgerufen werden, sollen später grundsätzlich erörtert werden.

Das chemische Gleichgewicht. Wenn eine Reaktionsgleichung von der Gestalt $m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \ldots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \ldots$ gegeben ist, wobei die links verzeichneten Stoffe sich in die rechts stehenden umwandeln, so lassen sich in vielen Fällen Bedingungen des Druckes und der Temperatur finden, unter denen die Reak-

tion im umgekehrten Sinne verläuft, so daß die rechts stehenden Stoffe verschwinden und die links stehenden sich bilden. Ja, überlegt man, daß es unbegrenzt viele Operationen kostet, zwei Bestandteile einer Lösung vollkommen zu trennen, so wird man umgekehrt schließen müssen, daß die Entstehung der ersten Spuren von Stoffen in Gebilden, wo sie zwar noch nicht vorhanden sind aus den vorhandenen Stoffen aber entstehen können, mit unbegrenzt großer Intensität stattfinden muß. In der Tat wird man den experimentell beobachtbaren Verhältnissen am allgemeinsten gerecht, wenn man von vornherein annimmt, daß alle unter gegebenen Bedingungen denkbaren Stoffe auch wirklich vorhanden sind, wenn auch oft in Konzentrationen, die mehr oder weniger weit unterhalb der Grenze der gegenwärtigen Nachweisbarkeit liegen.

Die Ursache für eine solche Annahme ist die, daß mit dem Fortschritte unserer analytischen Hilfsmittel sich tatsächlich mehr und mehr Vorgänge als begrenzt durch den entgegengesetzten Vorgang herausstellen, wie dies oben allgemein ausgedrückt worden ist. Da somit die Anzahl der Vorgänge, welche in diese Klasse gehören, durch solche Entdeckungen immer größer wird, andererseits aber die einmal als der Klasse angehörig anerkannten Vorgänge immer darin bleiben, so kann die Klasse immer nur größer, nie kleiner werden. Auch sind keine Kennzeichen entdeckt worden, durch welche sich die gegenseitig ver-

laufenden Vorgänge von denen in anderer Beziehung unterscheiden, welche bisher noch als einseitig angesehen werden müssen, weil bei ihnen der Nachweis des entgegengesetzten Vorganges noch nicht erbracht worden ist. Es entspricht daher dem allgemeinen Induktionsverfahren der Wissenschaft, vorläufig anzunehmen, daß alle Reaktionen in der Klasse der entgegengesetzten gehören, wenigstens so lange, bis auf irgend eine Weise das Gegenteil zulänglich erwiesen worden ist.

Begrenzt wird dieser Schluß durch die gemachten Voraussetzungen. Da die Betrachtung auf eine allgemeine Eigenschaft der L ö s u n g e n gegründet ist, so folgt, daß ihre Anwendung auf Lösungen beschränkt werden muß. Handelt es sich daher um chemische Vorgänge an festen Stoffen, welche sich gegenseitig nicht meßbar lösen, so wird auch ein chemisches Gleichgewicht nicht gefordert sein, bei welchem alle möglichen Stoffe auch wirklich vertreten sind. Allerdings steht in Zweifel, ob die eben gemachte Voraussetzung der gegenseitigen Unlöslichkeit in aller Strenge auch bei festen Stoffen erfüllt ist, und ob nicht auch auf solche die eben angestellten allgemeinen Betrachtungen Anwendung finden. Liegt indessen die Grenze der Löslichkeit unterhalb der der Nachweisbarkeit, so kommt sie experimentell nicht in Betracht und wir können solche Fälle so behandeln, als läge keine Löslichkeit vor. Das experimentell zugängliche Ergebnis einer solchen

Betrachtung ist nämlich nicht verschieden von dem der Annahme, daß die Löslichkeit endlich, aber unmeßbar klein ist.

Wenn nun unter gegebenen Bedingungen allgemein jede Reaktion in beiderlei Sinne stattfinden kann, so wird das schließliche Ergebnis davon abhängen, wie schnell jede der beiden entgegengesetzten Reaktionen erfolgt, denn die tatsächliche Umwandlung wird gleich dem Unterschiede der beiden entgegengesetzten Umwandlungen sein. Es habe nun zunächst der eine von beiden Vorgängen, den wir den direkten nennen wollen, das Übergewicht. Dann wird die Konzentration der Stoffe, welche diese Umwandlung erfahren, sich eben durch den Vorgang selbst beständig vermindern, während die Konzentration der Produkte, d. h. der Stoffe, welche die entgegengesetzte Reaktion bewirken, gleichzeitig zunimmt. Beide Ursachen wirken dahin, daß die direkte Reaktion sich verlangsamt und die entgegengesetzte sich beschleunigt, und dies geht so lange vor sich, bis beide Vorgänge mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen. Alsdann wird in jeder Zeit ebensoviel von den Produkten der direkten Reaktion gebildet, als von ihnen verbraucht wird und der Zustand des Gebildes ändert sich nicht mehr in der Zeit. Dies ist die Definition des chemischen Gleichgewichts, und demgemäß ist ein solches in mehreren Stoffen in gleichteiliger Phase dadurch gekennzeichnet, daß sämtliche möglichen Stoffe in bestimmter, von Druck,

Temperatur und Natur der Stoffe abhängiger Konzentration zugegen sind.

Diese Konzentrationen können, wie erwähnt, oft so liegen, daß sie für die Stoffe auf der einen Seite der Reaktionsgleichung unmeßbar klein sind, so daß die Reaktion praktisch einseitig ist. Derartige Fälle sind von der experimentellen und technischen Chemie von jeher bevorzugt worden, da sie die größte Leichtigkeit zur Gewinnung reiner Stoffe gewähren, auf welche in gleicher Weise das Interesse der Wissenschaft wie der Praxis gerichtet war und ist. Dadurch hatte sich in früherer Zeit die Vorstellung entwickelt, daß solche einseitige Vorgänge die normalen oder typischen seien, während die chemischen Gleichgewichte mit endlichen Konzentrationen der sämtlichen Stoffe als Ausnahmen angesehen wurden. Je umfassender und mannigfaltiger indessen die Kenntnis der chemischen Vorgänge wurde, um so häufiger fand man derartige endliche Gleichgewichte auf, und die theoretische Auffassung ist gegenwärtig jener früheren gerade entgegengesetzt, wie oben dargelegt wurde.

Mehrere Phasen. Einen sehr großen Einfluß auf den Gleichgewichtszustand eines gegebenen chemischen Gebildes übt die Bildung anderer Phasen neben der ursprünglichen aus. Wie wir allgemein gesehen haben, bedingen sich die Konzentrationen der einzelnen Stoffe in mehreren, nebeneinander bestehenden Phasen gegenseitig,

indem Zustände der „Sättigung“ entstehen. Haben wir beispielsweise ein Gas neben einer Flüssigkeit, so kann die Konzentration des Gases in der letzteren nicht größer sein, als dem Henryschen Gesetze (S. 188) entspricht. Entsteht aber in der flüssigen Phase der fragliche gasförmige Stoff als Lösung in größerer Menge, als diesem Gleichgewicht entspricht, so muß der Überschuß in Gasgestalt entweichen. Dies gibt Anlaß, daß neue Mengen des Stoffes entstehen und das Gleichgewicht in der flüssigen Phase verschiebt sich mehr und mehr im Sinne der Bildung von mehr Gas, bis außer dem chemischen Gleichgewicht in der Flüssigkeit auch noch das Sättigungsgleichgewicht mit der Gasphase erreicht ist. Ist letzteres beispielsweise wegen kleinen Druckes und geringer Löslichkeit dadurch gekennzeichnet, daß sehr wenig Gas in der Flüssigkeit gelöst bleiben kann, so wird die Reaktion innerhalb der Flüssigkeit so weit vorschreiten, daß diese geringe Konzentration zur Herstellung des Gleichgewichts genügt. Dies bedeutet, daß die Reaktion, bei welcher das Gas gebildet wird, die entgegengesetzte Reaktion stark überwiegen wird, so daß sie oft als praktisch vollständig erscheint.

Diese Eigentümlichkeit bei dem chemischen Gleichgewicht ist bereits vor einem Jahrhundert von C. L. Berthollet erkannt worden, welcher in der Fähigkeit eines Stoffes, Gasgestalt anzunehmen (die er „Elastizität“ nannte), einen Umstand erkannte, der die praktisch ausschließliche Ent-

stehung eben dieses Stoffes bei chemischen Reaktionen begünstigt.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich anstellen, wenn einer der beteiligten Stoffe die Eigenschaft hat, sich als feste Phase von geringer Löslichkeit auszuscheiden. Dann ist wiederum die höchste Konzentration, welche dieser Stoff in der Flüssigkeit annehmen kann, durch die Konzentration seiner gesättigten Lösung gegeben und es wird sich daher das Gleichgewicht unter Auscheidung der festen Phase so lange verschieben, bis auch in der flüssigen Lösung die Sättigungskonzentration genügt, um den anderen Stoffen mit ihren Konzentrationen das Gleichgewicht zu halten. Es wird also wieder die Bildung eines solchen schwerlöslichen festen Stoffes derart bevorzugt sein, daß unter Umständen die Reaktion ausschließlich zu seinen Gunsten stattzufinden scheint.

Auch diesen Fall hatte Berthollet richtig erkannt und als Wirkung der „Kohäsion“ bezeichnet.

Was hier beispielshalber für die flüssige Phase, die eine Lösung der beteiligten Stoffe darstellt, entwickelt worden ist, gilt natürlich in ganz gleicher Weise für den Fall, daß die Lösungsphase gasförmig ist. Bei der Seltenheit fester Lösungen ist die entsprechende dritte Möglichkeit allerdings praktisch ausgeschlossen.

Das Gesetz der Massenwirkung. Bereits aus den Betrachtungen über das Zustandekommen

eines chemischen Gleichgewichts durch die Ausgleichung entgegengesetzter Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt sich der mathematische Ausdruck für die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe. Hierzu brauchen wir nur die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen einander gleich zu setzen. Sind in der Reaktionsgleichung $m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \ldots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \ldots$ $a_1, a_2, a_3, \ldots$ die Konzentrationen der beteiligten Stoffe auf der einen und $b_1, b_2, b_3 \ldots$ die auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung, so ist die Geschwindigkeit der ersten Reaktion gegeben durch den Ausdruck $c_1 = k_1 a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \ldots$ und die der zweiten durch $c_2 = k_2 b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \ldots$ Sollen beide Geschwindigkeiten gleich sein, so wird $k_1 a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \ldots = k_2 b_1^{n_1} b_2^{n_2} b^{3n_3} \ldots$, oder, wenn wir k_2/k_1 gleich K setzen, $a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \ldots / b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \ldots = K$. In Worten: Gleichgewicht besteht, wenn das Produkt der potenzierten Konzentrationen von der einen Seite der Reaktionsgleichung, dividiert durch das entsprechende Produkt von der anderen Seite, einer Konstanten gleich ist. Es sei gleich bemerkt, daß diese Konstante nur bezüglich der Verschiedenheiten der Konzentration konstant ist. Von der Temperatur ist sie dagegen noch abhängig.

Aus dieser Formel ergeben sich die im vorigen Paragraph erörterten Sonderfälle unmittelbar. Betrachten wir der Übersichtlichkeit wegen den

einfachsten Fall, wo beiderseits nur ein Stoff vorhanden ist, also etwa die Reaktion $mA = nB$, so lautet die Gleichgewichtsgleichung $a^m/b^n = K$. Wird durch eine bestimmte Ursache, etwa Bildung eines Gases oder eines schwerlöslichen festen Stoffes die Konzentration b gering gemacht, so muß, damit K konstant bleibt, auch a entsprechend klein werden. Das heißt, es muß entsprechend viel A in B übergehen, bevor Gleichgewicht eintreten kann, oder die Reaktion ist im Sinne der Bildung von B annähernd vollständig.

Ähnliche Schlüsse ergeben sich auch, wenn mehrere Stoffe auf einer Seite oder auf beiden vorkommen. Denn wenn ein Faktor des Produktes sehr klein wird, so wird es auch das ganze Produkt, da es im allgemeinen nicht möglich ist, gleichzeitig einen anderen Faktor sehr groß zu machen. Denn der Konzentration der Stoffe sind wegen ihres endlichen spezifischen Volums endliche Grenzen gesetzt und man kann daher, nur in sehr engem Umfange, nicht die Kleinheit eines Faktors durch Vergrößerung des anderen kompensieren.

Erklärung von Anomalieen. Auch noch auf einem anderen Wege wird die Wissenschaft zu der Annahme chemischer Gleichgewichte zwischen entgegengesetzten Reaktionen gedrängt. Diese Annahme dient nämlich zur Erklärung gewisser Widersprüche zwischen den allgemeinen Gesetzen, die sonst die Eigenschaften reiner Stoffe kennzeichnen. Es gibt beispielsweise Gase, die sich

zwar hylotrop innerhalb eines großen Umfanges von Drucken und Temperaturen verhalten, also insofern sich als reine Stoffe erweisen, die aber andererseits den Gasgesetzen durchaus nicht gehorchen. Sie haben weder den normalen Ausdehnungskoeffizienten, noch ist ihr Volum umgekehrt proportional dem Drucke, noch folgen sie dem Volumgesetz von Gay-Lussac. Eine Aufhebung dieser Widersprüche und eine Einordnung dieser Stoffe unter die allgemeinen Gesetze gelingt durch die Annahme, daß solche Gase gegenseitige Lösungen zwei oder mehrerer Stoffe sind, welche durch eine chemische Reaktion sich wechselseitig ineinander umsetzen können. Nun verhalten sich allerdings Lösungen von Gasen bezüglich der Gasgleichung ganz wie reine Gase, und insofern könnte jene Annahme die Abweichungen nicht erklären. Fügt man aber die weitere Annahme hinzu, daß das Verhältnis der Lösungsbestandteile sich mit Druck und Temperatur ändert, so gibt es allerdings eine Möglichkeit, die genannten Anomalieen zu erklären, wenn nämlich das Volum sich bei der Reaktion ändert. Haben wir beispielsweise eine Reaktion von der Gestalt $A_2 = 2A$, wo A ein Element oder eine Verbindung sein kann, so würde eine Lösung dieser beiden Stoffe A und A_2 ineinander sich wie beschrieben verhalten, wenn das Verhältnis der beiden Bestandteile sich durch Druck und Temperatur ändert. Geht beispielsweise bei Verminderung des Druckes der Stoff A_2 in den Stoff

A über, so müßte einerseits bei sehr kleinem Drucke, andererseits bei sehr großem sich das Gas normal verhalten, indem es im ersten Falle aus A, im zweiten aus A_2 ohne wesentliche Beimischung des anderen Stoffes besteht. Den gleichen Einfluß müßten erhebliche Änderungen der Temperatur haben, falls diese auf das Gleichgewicht verändernd einwirkt. Tatsächlich sind nun auch gerade diese Besonderheiten beobachtet worden. Insbesondere gehen alle diese unregelmäßigen Gase bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken in den normalen Gaszustand über, wobei sie gleichzeitig dem Volumgesetz von Gay-Lussac gehorchen.

Die Wirksamkeit dieser Auffassung geht indessen noch weiter. Setzt man gemäß den Darlegungen von S. 475 das Massenwirkungsgesetz für die angenommenen chemischen Gleichgewichte in ihrer Abhängigkeit vom Drucke, d. h. von der Konzentration an, so lassen sich nicht nur die Grenzzustände, sondern auch alle Zwischenzustände dieser Gebilde quantitativ darstellen. Wir betrachten ein Mol des Stoffes A_2, indem wir annehmen, daß der Bruchteil x desselben sich in A umgewandelt habe. Dann wird der Zustand der Gaslösung dadurch bestimmt, daß ihr r-Wert sich als die Summe der entsprechenden Teilwerte der Bestandteile A und A_2 darstellt. Von letzterem ist $1-x$ Mol vorhanden, von ersterem $2x$ Mol. Es wird also gelten $r=(1-x)R+2xR=(1+x)$ R und somit gilt für die Lösung die Gleichung $pv=(1+x)RT$. Für $x=0$ geht sie in $pv=RT$

über, für $x = 1$ in $p\,v = 2\,R\,T$, entsprechend den oben angegebenen Grenzfällen. Durch Messung von p, v und T für eine Gasmenge, die einem Mol A_2 entspricht, kann man x für jeden gegebenen Zustand bestimmen. Denn aus $r = (1 + x)\,R$ geht hervor $x = \frac{r - R}{R}$; da r gemessen ist und R den bekannten Wert (S. 421) hat, so ist damit auch x bekannt.

Wenden wir das Massenwirkungsgesetz auf diesen Fall an, so folgt aus der Reaktionsgleichung $A_2 = 2\,A$ die Gleichgewichtsgleichung $a_1/a^2 = K$. Nun sind die Konzentrationen a und a_1 proportional ihren Mengen $2\,x$ und $1 - x$, da beide Gase eine Lösung bilden und daher einen gleichen Raum einnehmen. Folglich muß $(1 - x)^2/2\,x = K$, gleich einer Konstanten sein, oder bei Änderungen des Druckes muß die Konzentration des Stoffes A im umgekehrten Quadrat zu der von A_2 sich ändern, falls das Massenwirkungsgesetz richtig ist. Tatsächlich hat der Versuch eine solche Übereinstimmung ergeben.

Messung von Gleichgewichtszuständen. Es entsteht noch die allgemeine Frage, welche Tatsachen zu der Annahme chemischer Gleichgewichtszustände in einer flüssigen Phase führen. Nehmen wir den allgemeinen Fall, daß zwei oder mehr gegebene Stoffe nicht nur miteinander eine Lösung bilden, sondern auch durch chemische Wechselwirkung neue Stoffe ergeben, die miteinander und dem nicht umgesetzten Rest eine Lösung bilden:

welche Erscheinungen nötigen uns zu der Annahme, daß eine solche Wechselwirkung und Bildung neuer Stoffe stattgefunden hat? Denn wir haben uns allgemein überzeugt, daß, wenn keine neue Phase sich ausscheidet, bei Flüssigkeiten der Fall einer bloßen Lösung von dem eines chemischen Vorganges grundsätzlich nicht unterschieden werden kann. Wenn wir aber eine Scheidung durch Phasentrennung, beispielsweise durch Destillation vornehmen würden, so käme folgendes Ergebnis heraus. Der am leichtesten flüchtige Stoff würde sich zunächst entfernen. Dann aber würde sich das chemische Gleichgewicht in solchem Sinne verschieben, daß eben dieser Stoff nachgebildet wird; diese neuen Mengen destillieren gleichfalls, und schließlich erhält man von ihm nicht nur so viel, als ursprünglich vorhanden war, sondern so viel, als überhaupt aus den vorhandenen Stoffen entstehen kann. Im Rückstande bleiben die anderen Bestandteile. Nun kann dieser zuerst abdestillierende Stoff entweder einer der ursprünglichen sein, oder ein Produkt der Umsetzung; im ersten Falle würde geschlossen werden müssen, daß gar kein chemischer Vorgang stattgefunden hat, im zweiten, daß er zu vollständiger Umsetzung geführt hat; in keinem Falle wäre der Schluß auf ein Gleichgewicht mit Anwesenheit aller möglichen Stoffe nahe gelegt.

So ist in der Tat die Sachlage in vielen Fällen beschaffen, in denen die Annahme eines chemischen Gleichgewichts unter Anwesenheit aller

möglichen Stoffe auf mehr mittelbaren Schlußfolgerungen beruht. Dieser Fall tritt nämlich ein, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht jeweils gemäß den vorhandenen Konzentrationen einstellt, sehr groß im Verhältnis zu der Geschwindigkeit ist, mit welcher man die Scheidungsoperationen ausführt. Dann besteht das chemische Gleichgewicht immer während dieser Operationen, bezw. stellt sich nach Entfernung des einen oder anderen Bestandteils alsbald wieder ein, und die eine Gruppe von Stoffen, die sich auf einer der beiden Seiten der Reaktionsgleichung befinden, kann niemals isoliert werden.

Die Sachlage kehrt sich um, wenn die Geschwindigkeitsverhältnisse nach der entgegengesetzten Richtung extrem sind. Kann man die Scheidung durch die Bildung neuer Phasen ausführen, ehe sich das neue Gleichgewicht zufolge der veränderten Konzentrationen einstellt, so verhält sich das Gebilde praktisch so, als fände eine gegenseitige Umwandlung der Stoffe überhaupt nicht statt, und durch die üblichen Scheidungsoperationen erhält man alle am Gleichgewicht beteiligten Stoffe in annähernd denselben Verhältnissen, in denen sie vorhanden gewesen sind. Hier kann man sich also überzeugen, ob, bezw. daß ein chemischer Vorgang eingetreten ist, und kann auch die Verhältnisse, bei denen Gleichgewicht besteht, ermitteln.

Ideale Bedingungen entstehen erst durch die Annahme idealer Katalysatoren (S. 464). Denkt

man sich zunächst das Gebilde mit einem Katalysator versehen, der die Erreichung des Gleichgewichts in kürzester Frist bewirkt, und denkt man sich dann diesen Katalysator entfernt oder noch besser durch einen absoluten Verzögerer ersetzt, so kann man hernach in aller Muße die Scheidung vornehmen, da nach der Voraussetzung eine Änderung des fixierten Zustandes nicht mehr eintritt.

Annähernd kann man einen solchen idealen Zustand erreichen, wenn man eine Gasreaktion bei hohen Temperaturen zu untersuchen hat. Bei hohen Temperaturen pflegt sich (S. 461) der Gleichgewichtszustand sehr schnell einzustellen; kühlt man dann das Gas möglichst plötzlich ab, indem man es z. B. aus dem Reaktionsgefäß durch eine enge gekühlte Röhre leitet, so wird der Zustand fixiert, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei der niedrigen Temperatur praktisch Null ist, und man kann die Natur der anwesenden Gase nach den üblichen analytischen Methoden feststellen. Auch bei Flüssigkeiten kann man gelegentlich durch starkes Abkühlen einen Zustand fixieren- bezw. ihre Vernichtung, mannigfaltigere Möglichkeiten.

Beeinflusst ein Katalysator das Gleichgewicht? Das eben beschriebene Verfahren ist richtig nur unter der Voraussetzung, daß durch den Zusatz des Katalysators das chemische Gleichgewicht nicht verschoben wird. Bei dem sehr großen Einflusse, den dieser auf die Reaktionsgeschwin-

digkeit hat, und bei dem Umstande, daß das Gleichgewicht durch das Verhältnis der entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt wird, könnte man im Gegenteil einen bedeutenden Einfluß des Katalysators auch auf das Gleichgewicht vermuten. Tatsächlich ist aber die gemachte Voraussetzung richtig und ein Katalysator kann zwar die Geschwindigkeit, nicht aber das Gleichgewicht beeinflussen.

Dies ergibt sich aus der allgemeinen Überlegung, daß eine Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts nicht ohne einen entsprechenden Arbeitsaufwand erfolgen kann, denn das chemische Gleichgewicht ist ein solcher Zustand, bei welchem das Gebilde den ganzen Betrag seiner nach Außen abgebbaren Arbeit abgegeben hat. Denn hätte es noch solche Arbeit zur Verfügung, so könnte es freiwillig die entsprechende Änderung erfahren, d. h. es wäre eben nicht im Gleichgewicht. Umgekehrt muß das Gebilde, um einen solchen Zustand zu verlassen, Arbeit von außen geliefert bekommen. Durch den Zusatz des Katalysators wird aber eine solche Arbeit nicht geleistet, denn gemäß der Definition befindet sich der Katalysator am Ende der Reaktion in dem gleichen Zustande, wie am Anfange, kann also keine Arbeit abgegeben haben. Somit wäre eine Verschiebung des Gleichgewichts durch den Katalysator nicht ohne Verletzung des zweiten Hauptsatzes möglich, was erfahrungsmäßig nicht vorkommt.

Aus den beiden Tatsachen, der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Nichtbeeinflussung des Gleichgewichts, ergibt sich, daß, wenn ein Katalysator eine Reaktion beeinflußt, er auch die entgegengesetzte in gleichem Sinne und gleichem Betrage beeinflussen muß. Beschleunigt er also den direkten Vorgang, so muß er auch den umgekehrten in gleichem Verhältnis beschleunigen. Nur dann bleibt nämlich das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten unverändert und das Gleichgewicht wird nicht verschoben. In jedem anderen Falle würde auch das Gleichgewicht beeinflußt werden.

Der Versuch hat diesen theorethischen Schluß bestätigt.

Induktion und Deduktion. Die in den letzten Paragraphen dargelegten Gesetzmäßigkeiten haben den besonderen Charakter, daß sie zunächst aus anderen Gesetzen entwickelt wurden und dann an der Erfahrung geprüft worden sind, während diese anderen Gesetze meist unmittelbar als Verallgemeinerungen entsprechender Erfahrungen entdeckt worden sind. Man bezeichnet das Verfahren, aus vorhandenen Gesetzen andere abzuleiten, als Deduktion im Gegensatze zur Induktion, womit man das unmittelbare Verfahren bezeichnet. An Sicherheit der Ergebnisse stehen die deduzierten Gesetze den induzierten nach, da sie außer der Unsicherheit der ihnen zugrunde gelegten Gesetze noch die Fehlermöglichkeit einer unrichtigen oder unvollkommenen Ableitung ent-

halten. Sie müssen daher ebenso, wie die unmittelbar durch Induktion, d. h. durch Verallgemeinerung aus einer endlichen Anzahl von Beobachtungen oder Messungen gewonnenen Gesetze einer Prüfung an der Erfahrung unterzogen werden, bevor man sie in den Bestand der Wissenschaft aufnehmen darf.

Es hat ein berechtigtes Interesse, sich die Frage zu beantworten, wieso man aus einem gegebenen Gesetze ein anderes ableiten könne, welches von dem ersten verschieden ist. Denn ein Gesetz kann sich doch nur auf die Fälle erstrecken, für die es Geltung hat, ganz abgesehen von der Frage seiner Richtigkeit oder Genauigkeit. Die Antwort ergibt sich dahin, daß derartige abgeleitete Gesetze nichts als Sonderfälle des Gesetzes darstellen, aus denen sie abgeleitet worden sind. Indem man sich die Frage stellt, wie sich ein bestimmter Fall, oder eine Gruppe von Fällen, für welche gewisse anderweitige Voraussetzungen gelten, unter der Herrschaft jenes allgemeinen Gesetzes verhalten werden, kommt man zu bestimmten Ergebnissen, die oft den Anschein völliger inhaltlicher Neuheit haben. Dieser Anschein rührt natürlich daher, daß wir bei der Aufstellung und Betrachtung eines allgemeinen Gesetzes uns niemals sofort alle Sonderfälle vorstellen können, welche in den Rahmen des Gesetzes fallen. In dem Maße, als wir uns daran gewöhnen, das fragliche allgemeine Gesetz auf jeden besonderen Fall anzuwenden, in welchem es sich betätigt, machen

wir uns mit seiner Wirksamkeit schließlich so vertraut, daß die Anwendung auch in neuen, noch nicht vorher erörterten Fällen ohne Schwierigkeit, ja unbewußt erfolgt. Wir setzen dann die Geltung des Gesetzes so „selbstverständlich" voraus, daß nur seine Verletzung, nicht seine Anwendung sich unserer Aufmerksamkeit aufdrängt.

Auf einem solchen Standpunkte befinden sich die meisten Naturforscher beispielsweise gegenwärtig gegenüber den mechanischen Gesetzen und insbesondere gegenüber dem Gesetze von der Erhaltung der Energie. Nicht so vertraut sind wir im allgemeinen mit den mannigfaltigen Anwendungen des zweiten Hauptsatzes, wie daraus hervorgeht, daß man in der Literatur zuweilen noch jetzt Ansichten vertreten findet, deren Richtigkeit eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes bedingen würde. Andererseits hat die vielfache Beschäftigung mit der Anwendung dieses Gesetzes in bestimmten Gebieten, beispielsweise in der allgemeinen Chemie, bereits jetzt bei verschiedenen Forschern eine so weitgehende instinktive Gewöhnung zur Folge gehabt, daß sich ihnen in einem jeden bestimmten Falle, sei er bereits von früheren Forschern behandelt oder nicht, der zu ziehende Schluß freiwillig anbietet.

Aus der Entstehungsgeschichte der durch Deduktion gefundenen Gesetze ergibt sich, daß sie sich als solche Gebiete auffassen, in denen zwei oder mehrere Gesetze gleichzeitig Anwendung finden. So ist beispielsweise das Boy-

lesche wie das Gay-Lussacsche Gesetz einzeln durch Induktion gefunden worden; das allgemeine Gasgesetz $PV = RT$ ist dagegen nie in dieser Gestalt empirisch aufgestellt worden, sondern man hat es durch die Vereinigung jener beiden Gesetze gebildet und dann an der Erfahrung geprüft. In diesem Falle sind die Gebiete, die von den einzelnen Gesetzen gedeckt werden, gleich groß, denn das Boylesche Gesetz gilt für alle Temperaturen und das Gay-Lussacsche für alle Drucke, innerhalb deren der angenähert vollkommene Gaszustand besteht. Daher ist denn auch das Gebiet des vereinigten Gesetzes ebenso groß. In den meisten Fällen überdecken sich aber die Gebiete der Gesetze, die man zum Zwecke einer Deduktion vereinigt, nur teilweise, und dann ist auch das Anwendungsgebiet des deduzierten Gesetzes entsprechend kleiner. So beschränkt sich die Geltung des Gesetzes, daß Katalysatoren kein Gleichgewicht verschieben, auf den Fall, daß in dem betrachteten Gebilde chemische Gleichgewichte möglich und für die Reaktion Katalysatoren vorhanden sind, während die Ableitung sich auf den zweiten Hauptsatz stützt, welcher einerseits auch auf zahllose Gebiete Anwendung findet, die weder mit chemischen Gleichgewichten, noch mit Katalysatoren etwas zu tun haben.

Wenn aber solche deduzierte Gesetze auch ein engeres Anwendungsgebiet haben, so sagen sie doch in jedem Falle mehr aus, als jedes der zugrunde liegenden Gesetze einzeln. Denn für

die Gebiete, welche in ihren Rahmen fallen, können die Aussagen gleichzeitig gemacht werden, welche auf Grund der verschiedenen benutzten Gesetze möglich sind, und somit ist die entsprechende Erscheinung viel eingehender beschrieben oder bestimmt, als durch jedes einzelne Gesetz für sich. Jede neue derartige Ableitung eines deduzierten Gesetzes bedeutet gleichzeitig auch eine Prüfungsmöglichkeit, ob die benutzten allgemeineren Gesetze auch in diesen Sonderfällen Geltung haben oder nicht.

Es ist natürlich auch möglich, daß derartige besondere Gesetze, die aus der gleichzeitigen Betätigung allgemeinerer Gesetze entspringen, nicht deduziert, sondern unmittelbar auf erfahrungsmäßigem Wege gefunden werden. Denn jede einzelne Erscheinung, die wir beobachten und messen, ist einer unbekannt großen Anzahl verschiedener Gesetze unterworfen, und von der Zusammenfassung der einzelnen Erscheinungen, deren gemeinsame Gesetzmäßigkeit wir aussprechen, hängt es ab, wie viele allgemeine Gesetze dabei inbegriffen sind. Daher ist auch die Grenze zwischen den allgemeinen und den besonderen Gesetzen einigermaßen unbestimmt. Es kann leicht vorkommen, daß sowohl die allgemeineren Gesetze wie auch ein aus ihnen abgeleitetes engeres unabhängig voneinander experimentell entdeckt worden sind, und daß die zwischen ihnen bestehende gegenseitige Abhängigkeit gar nicht erkannt wird, weil niemand jene Gesetze bewußt kombiniert hat, um

aus ihnen das entsprechende Sondergesetz zu deduzieren. Aus allgemeinen Gründen ist es aber andererseits eine wichtige Angelegenheit der Wissenschaft, über alle derartigen Beziehungen volle Klarheit zu haben, um festzustellen, welche allgemeinen Gesetze notwendig und zureichend sind, um alle vorhandenen Sondergesetze zu umfassen. Für die Mathematik und die Geometrie sind derartige Untersuchungen in neuerer Zeit vorgenommen worden, wobei sich ihre Schwierigkeit herausgestellt hat. Für die Physik müssen solche Arbeiten noch erst systematisch begonnen werden, wenn auch einzelne Forschungen in dieser Richtung bereits seit geraumer Zeit vorliegen. Für die Chemie stellt das vorliegende Werk einen ersten derartigen Versuch, oder vielmehr eine Vorarbeit dazu dar.

Zehntes Kapitel.

Isomerie.

Die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften. Während der früheren Entwicklungsstadien der Chemie, etwa bis zum Ende des 18. Jahrhunderts, konnte der Satz, daß Gleichheit und Verschiedenheit der Eigenschaften und der Zusammensetzung einander eindeutig und gegenseitig zugeordnet seien, aufrecht erhalten werden. Es konnte mit anderen Worten jedesmal, wenn Stoffe mit verschiedenen Eigenschaften beobachtet wurden, geschlossen werden, daß sie auch bei ihrer Elementaranalyse verschiedene Zusammensetzung — entweder bezüglich der Natur der Elemente, oder doch wenigstens bezüglich der Mengenverhältnisse — zeigen würden. Ebenso konnte umgekehrt behauptet werden, daß Verschiedenheit der Zusammensetzung notwendig Verschiedenheit der Eigenschaften bedingt. Die Eigenschaften waren als eindeutige Funktionen der Zusammensetzung bekannt.

Eine Ausnahme bestand allerdings, die aber gerade, weil sie allgemein bekannt war, nicht als

Ausnahme empfunden wurde. Es waren dies die Verschiedenheiten der Formart. Wasser, Eis und Dampf sind sicher Stoffe von verschiedenen Eigenschaften und ebenso sicher Stoffe von gleicher Zusammensetzung, da sie sich ohne Rest ineinander umwandeln lassen. Durch die Annahme, daß die letzten Teilchen dieser verschiedenen Formen untereinander gleich und nur auf verschiedene Weise gegenseitig angeordnet seien, versuchte man sich hypothetisch über diese Ausnahme hinwegzuhelfen. Ihren Ausdruck hat diese Annahme seinerzeit in dem Namen „Aggregatzustand" für diese Verschiedenheiten erhalten. Eine Erklärung im wissenschaftlichen Sinne ist eine solche Annahme natürlich nicht, da sie die zu erklärende Tatsache auf eine hypothetische Ursache zurückbringt, die ihrerseits nicht geprüft werden kann. Wäre es möglich (was sich bisher nicht als ausführbar erwiesen hat), aus der gleichen Annahme andere Schlüsse zu ziehen, die ihrerseits sich mit der Erfahrung übereinstimmend erweisen, so würde sie allerdings einen wissenschaftlichen Wert haben, da sie die gleiche Wirkung wie ein Naturgesetz haben würde, nämlich verschiedenartige Tatsachen durch eine gemeinsame Betrachtungsweise zusammenzufassen. Bis dies geschehen sein wird, ist es aber in jeder Beziehung besser, auf eine derartige Hypothese ad hoc zu verzichten.

Fragen wir uns, was der allgemeine Unterschied der Formarten des „gleichen" Stoffes ist, so lautet die Antwort: ihr Energieinhalt ist ver-

schieden. Und zwar liegt die Verschiedenheit stets und ausnahmelos in solchem Sinne, daß die Gase die meiste, die festen Formen die wenigste Energie enthalten; die flüssigen Formen liegen in der Mitte. Man kann also formal diesen Fall dadurch erledigen, daß man die Energie wie ein chemisches Element betrachtet, das von allen anderen Elementen dadurch verschieden ist, daß sie kein Gewicht hat. Was die Geltung der stöchiometrischen Gesetze anlangt, so könnte man, wenn man wollte, auch hier etwas wie Lösungen und reine Stoffe unterscheiden. Einerseits lassen sich die verschiedenen Energiearten, wie Wärme, Volumenergie usw. in beliebigen, stetig veränderlichen Verhältnissen mit einer gegebenen Stoffmenge vereinigen, indem man die Temperatur, den Druck und allgemein die Stärken der verschiedenen Energieen beliebig und stetig an den Stoffen verändern kann. Andererseits bestehen aber bestimmte Verhältnisse, die den stöchiometrischen ähnlich sind, bezüglich der Kapazitätsgrößen verschiedener Energieen (S. 407).

Was nun die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Formarten anlangt, so muß man sich noch die Frage vorlegen, ob es nicht möglich ist, durch die Ueberschreitung der Gleichgewichtsgrenzen Stoffe von gleichem Energieinhalt und verschiedenen Eigenschaften herzustellen. Man könnte beispielsweise Wasser soweit überkaltet denken, daß durch den Wärmeverlust sein Energieinhalt auf den Wert zurückgebracht sein

könnte, welchen das Eis besitzt. Indessen scheint dies, wenigstens in den einfacheren Fällen, nicht möglich zu sein. Wasser kann man nicht weiter, als bis etwa —25° überkalten; darüber hinaus tritt Erstarrung ein. Andererseits verliert Wasser beim Erstarren so viel Wärme, daß es bis —80° abgekühlt werden könnte. Somit gibt es auch im zugänglichen Ueberkaltungsgebiete kein Wasser, welches weniger Energie enthielte, als Eis selbst bei 0°, wo es seinen größten Inhalt daran hat. Die Sache wird noch hoffnungsloser, wenn man sachgemäß die Zustände bei gleicher Temperatur vergleicht. Für jeden Grad unter Null muß dem Wasser rund doppelt so viel Wärme entzogen werden, als dem Eise; damit also beide bei gleicher Temperatur gleichen Energieinhalt haben, müßte man die Abkühlung (vorausgesetzt, daß der Wert der spezifischen Wärmen von der Temperatur unabhängig ist) bis etwa —160° treiben können.

Bei anderen Stoffen ist im allgemeinen der Unterschied der spezifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustande noch viel kleiner, so daß aus diesem Grund die Rechnung zu noch viel weitergehenden Ueberkaltungen führen würde. Andererseits ist allerdings die Schmelzwärme oft geringer. Experimentell und rechnerisch ist indessen die hier aufgeworfene Frage noch wenig, so gut wie gar nicht behandelt worden und man darf daher nicht allgemein behaupten, daß es vollkommen unmöglich sei, zwei Stoffe herzustellen, die bei gleicher Zusammensetzung und

gleichem Gehalt an Gesamtenergie doch verschiedene Eigenschaften haben. Dies würde vielleicht noch in der Form möglich sein, daß zwar die Gesamtenergie gleich, aber aus verschiedenen Anteilen der Teilenergieen so zusammengesetzt sei, daß die Summe dieselbe ist. Aber auch in diesem Falle würde der Unterschied solcher Stoffe auf Verschiedenheiten des Energiegehaltes zurückzuführen sein, nur daß dann noch qualitative Energieunterschiede an Stelle der quantitativen oder neben ihnen in betracht kämen.

Polymorphie. An die Verschiedenheiten der Formarten bei gleicher Zusammensetzung schließen sich Verschiedenheiten der Eigenschaften bei gleicher Formart. Solche Verschiedenheiten sind zuerst bei festen Stoffen entdeckt worden und haben, da sie sich am deutlichsten in Unterschieden der Kristallgestalt aussprachen, den Namen *Polymorphie* erhalten. Dann ist noch der Fall einbezogen worden, daß auch *amorphe* feste Stoffe an dieser Art der Mannigfaltigkeit teilnehmen. Unter Polymorphie versteht man demgemäß gegenwärtig die Tatsache, daß feste Stoffe bei gleicher Zusammensetzung sowohl amorph wie von verschiedener Kristallform sein können. In solchen Fällen sind regelmäßig auch die anderen Eigenschaften, wie Dichte, Lichtbrechung, Farbe, Elastizität usw. verschieden.

Der oben gekennzeichnete Unterschied des *Energieinhaltes* ist auch hier stets vorhanden. Jedesmal wird eine bestimmte Energiemenge, die

sich meist als Wärme zeigt, entwickelt oder verbraucht, wenn man den Stoff aus einer dieser festen Formen in eine andere übergehen läßt. Auch die Eigentümlichkeit der Formarten, daß unter gegebenen Bedingungen von Druck und Temperatur im allgemeinen nur eine beständig ist, während alle anderen unbeständig sind und nnr unter Fernhaltung der beständigen Phase durch „Ueberschreitung" herstellbar sind, findet sich hier wieder. Ebenso endlich der Umstand, daß es zugeordnete Reihen von Temperatur und Druck gibt, bei denen zwei Phasen nebeneinander bestehen können, während die Möglichkeit eines Gebildes aus drei Phasen auf je einen einzelnen Wert von Temperatur und Druck eingeschränkt ist. Letzteres ist einfach eine Folge des Phasengesetzes.

Zufolge dieses Umstandes, daß sich die verschiedenen festen Formen durchaus wie die Formarten im allgemeinen verhalten, ordnet man am besten jene den Formarten unmittelbar zu. Anstatt der gewöhnlichen Auffassung, nach welcher der Stoff nur in drei Formarten vorkommen kann, wird man ihm eine unbestimmte Anzahl von Formarten zuschreiben, unter denen sich gewöhnlich nur eine gasförmige, eine flüssige, aber mehrere feste befinden.

Genau wie bei dem Uebergange der bei höheren Temperaturen beständigen gasförmigen Stoffes in den bei niederer Temperatur beständigen flüssigen, und bei entsprechendem Ueber-

gange flüssig-fest dieser Uebergang stets unter Wärmeabgabe erfolgt, so liegen die Verhältnisse auch bei den verschiedenen festen Formen. Immer entwickelt sich Wärme beim Uebergange zufolge fallender Temperatur und umgekehrt. Der Sinn dieses Energieaus- und eintrittes ist stets durch das Verschiebungsgesetz (S. 130) geregelt, wonach eine solche Wärmetönung eintritt, welche sich dem ausgeübten Zwange widersetzt. Bei Temperaturerhöhung tritt also Wärmeverbrauch, bei Temperaturerniedrigung Wärmeentwicklung auch bei der polymorphen Umwandlung ein.

Während also der Umstand, daß bei Temperaturerhöhung die Formart mit größerem Energieinhalt entsteht, nur ein Sonderfall des allgemeinen Gesetzes ist, so kann für die Tatsache, daß mit der Energieaufnahme bei der Aenderung der Formarten eine zunehmende Unbestimmtheit der Eigenschaften verbunden ist (Flüssigkeiten haben keine selbständige Gestalt, Gase außerdem kein selbständiges Volum), ein allgemeines Gesetz noch nicht geltend gemacht werden. Deshalb ist auch vorläufig an die Stelle eines solchen die oben gekennzeichnete Hypothese des „Aggregatzustandes“ getreten.

Bestimmung der Beständigkeit polymorpher Formen. Innerhalb des Gebietes der festen Zustände gibt es nach dem vorstehend Dargelegten für jeden Wert von Druck und Temperatur nur eine Form, welche unter diesen Umständen beständig ist. Nur wenn zufällig ein Umwandlungs-

punkt auf die betreffenden Werte fällt, können zwei derartige Formen in beliebigen Mengenverhältnissen nebeneinander bestehen. Man müßte deshalb erwarten, daß jeweils nur eine der möglichen polymorphen Formen existiert, z. B. begewöhnlicher Temperatur nur die unter diesen Umständen beständige. Die Erfahrung zeigt das Gegenteil; viele Stoffe existieren unter gleichen Umständen in verschiedenen Formen und selbst wenn man diese in Berührung bringt, um die jedenfalls vorhandene Ueberschreitung eines von ihnen auszulösen, so lassen sie sich oft mehr oder weniger lange Zeit unbeeinflußt.

Dies rührt daher, daß die Geschwindigkeit derartiger Reaktionen bei vielen festen Stoffen äußerst klein ist, und nicht selten unterhalb des beobachtbaren Gebietes liegt. Auch wenn man eine unbeständige Phase mit der beständigen zusammenbringt, so tritt die Berührung bei festen Stoffen wegen ihrer Beschaffenheit nur in einigen wenigen Punkten ein und ist weit entfernt von der Ausgiebigkeit, mit welcher flüssige und gasförmige Phasen einander und feste Phasen berühren. So ist es in solchen Fällen sehr schwierig, durch unmittelbare Beobachtung zu entscheiden, welche von den Formen die beständige ist.

In solchen Fällen tritt die Ueberlegung ein, welche (S. 137) für die gegenseitigen Ueberschreitungen der Formarten angestellt worden waren. Es ergab sich dort, daß die unbeständige Form

immer den höheren Dampfdruck hat, falls sie sich hylotrop in Gasform bringen läßt. Zwar wird es in den hier in Betracht kommenden Fällen nur selten möglich sein, den Dampfdruck unmittelbar zu messen. Aber man sieht leicht ein, daß auch für die Löslichkeit ein gleiches Gesetz, unabhängig vom Lösungsmittel, gelten muß. Denn denkt man sich jede von den festen Formen bei derselben Temperatur neben einen Tropfen des Lösungsmittels gebracht, so wird dieses den Dampf proportional seinem Drucke auflösen, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Die Lösung neben der Form mit dem größeren Dampfdrucke wird dementsprechend konzentrierter werden. Da nun weiter nach dem Satze, daß, was auf einer Weise im Gleichgewicht ist, auf alle Weise im Gleichgewicht sein muß, die in Bezug auf den Dampf gesättigten Lösungen dies auch in Bezug auf die feste Phase, also bei unmittelbarer Berührung mit ihr sind, so folgt der eben ausgesprochene Satz mit Notwendigkeit. Er läßt sich noch dahin erweitern, daß das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Lösungen das gleiche und gleich dem Verhältnis der Dampfdrucke sein muß, wenigstens innerhalb des Umfanges, in welchem das Henrysche Absorptionsgesetz für die fraglichen Stoffe gültig ist. Von der Natur der lösenden Flüssigkeiten ist es im übrigen ganz unabhängig.

Hierdurch ist ein sehr allgemeines Hilfsmittel gewonnen, die verhältnismäßige Beständigkeit der polymorphen Formen eines Stoffes zu ermitteln,

auch wenn Umwandlungsversuche wegen der Langsamkeit der Vorgänge nicht zum Ziele führen.

Isomerie. In den meisten Fällen verschwinden die Unterschiede polymorpher Formen eines gegebenen Stoffes, so wie man diesen durch Schmelzen oder Auflösen in den flüssigen, oder durch Verdampfen in den gasförmigen Zustand überführt. Indessen ist dieses Verhalten nicht allgemein, und außerdem sind Stoffe bekannt, welche sich unter gewöhnlichen Umständen im flüssigen Zustande befinden, und bei denen Verschiedenheiten der Eigenschaften bei Gleichheit der elementaren Zusammensetzung in weitestem Umfange bestehen. Namentlich durch die um die Mitte des vorigen Jahrhunderts begonnene Durchforschung der Kohlenstoffverbindungen ist eine sehr große Anzahl derartiger Stoffe bekannt geworden, und die Systematisierung der hier beobachteten Erscheinungen hat eine sehr bedeutende Rolle in der Entwicklungsgeschichte der chemischen Theorieen gespielt.

Man nennt allgemein solche Stoffe, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften haben, und diese Verschiedenheit auch bei Aenderungen der Formart beibehalten, isomer. Während es also polymorphe Stoffe nur im festen Zustande gibt, und die verschiedenen Formen der polymorphen Stoffe beim Uebergange in den flüssigen und in den gasförmigen Zustand Flüssigkeiten und Gase von völlig übereinsimmenden Eigenschaften bilden, so bleibt die Verschieden-

heit der Isomeren bei allen derartigen Umwandlungen bestehen.

Dies sind allerdings die beiden äußersten Grenzfälle, die möglich sind. Es gibt nämlich auch eine Anzahl isomerer Stoffe, welche sich zwar innerhalb mäßiger Temperaturen und Zeiten wie beschrieben verhalten, bei höherer Temperatur und nach längeren Zeiten dagegen eine gegenseitige Umwandlung zeigen. Diese führt im flüssigen und gasförmigen Zustande immer auf eine Flüssigkeit, bezw. ein Gas von bestimmten Eigenschaften, und man erhält den gleichen Stoff, unabhängig davon, welcher von den isomeren Stoffen als Ausgangspunkt gedient hat.

Bringt man diesen Stoff wieder in seine, die früheren Verhältnisse zurück, unter denen die gegenseitige Umwandlung so langsam erfolgt, daß sie praktisch als nicht vorhanden angesehen werden kann, so erweist er sich als eine Lösung zweier odes mehrerer verschiedener Stoffe ineinander, die durch die gewöhnlichen Hilfsmittel (Destillation, Diffusion, Kristallisation usw.) in ihre Bestandteile geschieden werden kann.

Man erkennt leicht, daß es sich um einen der (S. 482) beschriebenen Fälle des chemischen Gleichgewichts handelt, wo man sich willkürlich in Verhältnisse begeben kann, unter denen die Reaktion in abwartbarer Zeit erfolgt, und von dort aus in andere, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch Null geworden ist. Gegenüber der Poly-

morphie besteht der wesentliche Unterschied, daß der dauernde Zustand oder das Gleichgewicht hier immer dadurch gekennzeichnet ist, daß die verschiedenen möglichen Stoffe alle in den gemeinsamen Lösungen vorhanden sind, während bei Polymorphen wegen der äußerst beschränkten Löslichkeit fester Stoffe immer nur die eine Form unter Ausschließung der anderen vorkommt, außer im Umwandlungspunkte, wo beide Formen nebeneinander bestehen können. Aber auch hier ist ein wesentlicher Unterschied vorhanden, denn während bei Polymorphen im Umwandlungspunkte beide Formen in jedem beliebigen Verhältnisse nebeneinander bestehen können, ist das Gleichgewicht der flüssigen Isomeren unter allen Umständen nur bei je einem bestimmten Verhältnis zwischen den Konzentrationen der vorhandenen Stoffe möglich, und in allen Fällen, wo dieses Verhältnis nicht besteht, findet so lange eine Umwandlung statt, bis es erreicht ist.

Die Tatsache, daß derartige Isomerieverhältnisse ganz vorwiegend an Kohlenstoffverbindungen beobachtet worden sind, beruht auf dem Umstande, daß die Kohlenstoffverbindungen einerseits sehr zahlreich und mannigfaltig, andererseits aber fast alle mit außergewöhnlich kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten behaftet sind. Hierdurch werden wir in den Stand gesetzt, Formen zu beobachten, welche unter anderen Bedingungen sich überhaupt nicht als selbständige Stoffe würden kennzeichnen lassen.

Die Folge dieser Verhältnisse war, daß die Forschung sich mit diesen verschiedenen, wegen verschwindend geringer Umwandlungsgeschwindigkeit leicht isolierbaren, an sich aber unbeständigen Einzelstoffen als mit selbständigen Individuen beschäftigt hat und ihren gegenseitigen Umwandlungen nur sehr wenig Beachtung geschenkt hat. Wenn also aus allgemeinen Gründen sich die Auffassung empfiehlt, daß alle diese Isomeren gegenseitig ineinander umwandelbar seien, indem von jedem einzelnen Stoff aus unter dem Einfluß eines Beschleunigers schließlich eine Lösung aus allen möglichen Isomeren erhalten werden müßte, so ist eine solche Ansicht nicht als Ergebnis ausgedehnter Erfahrung aufzufassen, sondern als ein deduzierter Schluß, welcher der Prüfung durch die Erfahrung noch bedarf. Es sind mit anderen Worten genügend wissenschaftliche Gründe vorhanden, anzunehmen, daß sich auch diese Stoffe dem allgemeinen Gesetze des chemischen Gleichgewichts entsprechend verhalten; weil aber bisher wirkliche Gleichgewichtszustände an ihnen nur in äußerst geringem Umfange untersucht worden sind, so ist noch nicht nachgewiesen, daß nicht hier andere Ursachen tätig sind, welche die erwartete Geltung jenes Gesetzes beeinflussen.

Metamerie und Polymerie. Zwei Stoffe von gleicher chemischer Zusammensetzung können noch verschieden sein, indem ihr Molargewicht verschieden ist. Wegen der Gleichheit der Zu-

sammensetzung müssen die beiden Molargewichte in rationalem Verhältnis zueinander stehen. Denn sei $A_a B_b C_c \ldots$ die einfachste chemische Formel, welche der Zusammensetzung des Stoffes entspricht, so muß das Molargewicht jedes isomeren Stoffes durch ein Vielfaches, also durch $m(A_a B_b C_c \ldots)$ dargestellt werden können, wo m eine ganze Zahl ist. Die Molargewichte zweier solcher Stoffe müssen in dem Verhältnis $m : m'$ zueinander stehen, d. h. in einem rationalen Verhältnisse. Oft ist die eine dieser Zahlen Eins, so daß die Molargewichte der anderen isomeren Stoffe Vielfache vom Molargewicht jenes einfachsten sind. Wegen dieses Verhältnisses nennt man derartige Stoffe polymer, und dieser Name ist auch auf solche Isomere ausgedehnt worden, deren Molargewichte überhaupt verschieden sind, wiewohl er seiner Wortbedeutung auf solche nicht ganz paßt.

Im Gegensatz dazu heißen Isomere von gleichem Molargewicht auch wohl metamere Stoffe. Doch wird dieser Name selten gebraucht und man pflegt den allgemeinen Namen Isomerie vorwiegend auf die Fälle der Metamerie anzuwenden und von ihnen die Polymerie zu unterscheiden.

Zwischen Polymeren bestehen dieselben allgemeinen Gleichgewichtsbeziehungen, wie zwischen Metameren, so daß in dieser Hinsicht kein Unterschied zu machen ist.

Mit den polymorphen festen Stoffen teilen die Isomeren die Eigenschaft, daß sie verschiedenen Energieinhalt haben. Sie ergeben also

bei ihrer gegenseitigen Umwandlung Wärmetönungen, und auch in den zahlreichen Fällen, wo diese gegenseitige Umwandlung so schwierig erfolgt, daß man die entsprechende Wärmetönung nicht unmittelbar messen kann, gibt es allgemeine Methoden, um sie festzustellen. Diese beruhen darauf, daß man die Isomeren in einen bei allen gleichen Endzustand überführt (z. B. durch vollständige Verbrennung); die Unterschiede der Wärmetönung, die man bei dieser Ueberführung beobachtet, sind gleich den Unterschieden der Energieinhalte der untersuchten Isomeren. Denn der gesamte Energieunterschied zwischen einem gegebenen Anfangs- und Endzustande jedes Gebildes ist nur von diesen Zuständen abhängig, nicht aber von dem Wege, auf welchem man von dem einen Zustand in den anderen gelangt. Dies ist eine unmittelbare Folge des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, da es anderenfalls möglich wäre, beliebige Mengen Energie entstehen oder verschwinden lassen zu können, indem man den Vorgang auf dem einen Wege vorwärts, auf dem anderen rückwärts stattfinden ließe. Nun kann man sich den Uebergang der Isomeren in den gemeinsamen Endzustand so ausgeführt denken, daß der erste der isomeren Stoffe unmittelbar in den Endzustand übergeführt wird, der zweite aber erst in jenen ersten und dieser dann in den Endzustand, und so ebenso der dritte usw. Dann würden die Wärmetönungen bei der Ueberführung des zweiten, dritten Isomeren in den Endzustand sich zu-

sammensetzen aus den Umwandlungswärmen dieser Stoffe in das erste Isomere und dem in allen Fällen gleichen Werte der Ueberführung des ersten in den Endzustand. Die Unterschiede dieser Summen sind alsdann gleich den Umwandlungswärmen der anderen Isomeren in das erste.

In Zeichen gestaltet sich diese Ueberlegung wie folgt. Die Wärmetönung bei der Ueberführung der verschiedenen Isomeren in den Endzustand sei E_1, E_2, E_3 . . ., die Umwandlung des zweiten in das erste ergebe die Umwandlungswärme u_2, die des dritten u_3 usw. Dann ist $E_2 = u_2 + E_1$; $E_3 = u_3 + E_1$ usw. und $E_2 - E_1 = u_1$; $E_3 - E_1 = u_3$, was zu beweisen war.

Man kann somit auch die isomeren Stoffe ebenso wie die polymorphen als Stoffe gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Energieinhaltes definieren.

Konstitution. Unter den Eigenschaften, welche bei isomeren Stoffen verschieden sind, befindet sich ferner ihre Fähigkeit, durch chemische Beeinflussungen aller Art neue Stoffe zu bilden. Man erhält also verschiedene Produkte, wenn man auf isomere Stoffe gleiche Reagentien unter gleichen Umständen einwirken läßt. Auf solche Weise ordnet sich um jeden Einzelstoff einer isomeren Gruppe (denn es können auch drei und mehr verschiedene Stoffe gleicher Zusammensetzung vorkommen) je eine besondere Familie von Abkömmlingen, die für jenen Einzelstoff charakteristisch ist.

Diese Tatsachen haben zu dem Begriffe der Konstitution geführt. Man kann nämlich in den verschiedenen Gliedern solcher Familien je einen Teil der Elemente als in übereinstimmender Art vorhanden ansehen, während die anderen Elemente durch die vorgenommenen chemischen Aenderungen entfernt oder auch durch andere ersetzt worden sind. Jene konstant bleibenden Anteile nennt man wohl auch Radikale, und man sucht die Gesamtheit der Reaktionen eines Stoffes dadurch zum Ausdruck zu bringen, daß man ihn aus den entsprechenden Radikalen bestehend oder zusammengesetzt annimmt. Wenn nun zwei Verbindungen aus verschiedenen Radikalen derart zusammengesetzt sind, daß die Gesamtsumme der Verbindungsgewichte der einzelnen Elemente beiderseits gleich wird, so entstehen zwei Stoffe von gleicher Zusammensetzung in bezug auf die Elemente, aber von verschiedener Zusammensetzung in bezug auf die Radikale, und hierin liegt eine „Erklärung“ für die Tatsache der Isomerie, d. h. die Tatsache, daß verschiedene Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung bestehen können.

Allerdings hat ein derartiges Verfahren den Nachteil, daß mit der Anzahl der Reaktionen des vorliegenden Stoffes, die man kennen lernt, auch die Mannigfaltigkeit der Radikale zunimmt, die man in der fraglichen Verbindung annehmen muß. Das Bestreben ist deshalb dahin gegangen, derartige Formulierungen so allgemein zu gestal-

ten, wie das mit dem vorliegenden Zweck vereinbar ist. Das Ergebnis ist die sogenannte Strukturtheorie, bei welcher ein wesentlicher Unterschied zwischen den Elementen gemacht wird, die als unmittelbar miteinder verbunden angenommen werden, und denen, deren Verbindung mittelbar, d. h. durch Vermittelung anderer Elemente stattfindet. Alle Radikale, die aus den unmittelbar verbundenen Elementen gebildet werden können, werden auch als in der Verbindung (wenigstens potentiell) bestehend angenommen, so daß in der Tat sehr vielseitig bezüglich möglicher Reaktionen vorgesorgt ist. Doch ist gerade die zunehmende Kenntnis der Reaktionen die Ursache, daß schließlich auch dieses Hilfsmittel in manchen Fällen versagt, und daher ist gerade für gewisse, besonders eingehend untersuchte Stoffe die anzunehmende Konstitution im Laufe der Zeit nicht sicherer, sondern unsicherer geworden.

Mit der früheren Definition der Isomeren als Stoffe von gleicher Zusammensetzung und verschiedenem Energieinhalte steht die Definition als Stoffe von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Konstitution nicht im Widerspruche, denn es ist ganz naturgemäß, zu Verschiedenheiten der Konstitution entsprechende Verschiedenheiten der Energie anzunehmen. Sie unterscheiden sich weiter insofern, als die energetische Definition zwar rein erfahrungsmäßig und daher von Zweifeln frei ist, dagegen über die zu erwartenden chemischen Reaktionen nichts aussagt

und daher für den Zweck engerer Systematik nicht verwendbar ist. Dies rührt daher, daß die Energie in dem hier vorliegenden Sinne durch einen bloßen Zahlenwert ohne weitere Mannigfaltigkeit ausgedrückt ist und daher sich nicht dazu eignet, die qualitativen Verschiedenheiten der chemischen Reaktionen darzustellen. Für den letzteren Zweck ist der Konstitutionsbegriff geschaffen worden und die Aufgabe der Wissenschaft wird sein, ihm einen schärferen und exakter definierbaren Inhalt zu geben, ohne seine Vielseitigkeit zu beeinträchtigen; letztere muß vielmehr noch sachgemäß gesteigert werden.

Valenz. Einen weiteren Inhalt erhält der Konstitutionsbegriff durch den Umstand, daß die Elemente sich nicht nur zu je einem Verbindungsgewicht miteinander verbinden, sondern in sehr mannigfaltigen Verhältnissen, deren gesetzmäßige Erfassung noch nicht vollständig gelungen ist, obwohl die chemische Forschung seit mehr als einem halben Jahrhundert sich vorwiegend dieser Aufgabe gewidmet hat. Die Tatsachen lassen sich zunächst wie folgt zusammenfassen.

Wenn man in einer bestimmten chemischen Verbindung solche Umwandlungen bewirkt, daß ein Element durch ein anderes ersetzt wird, während der übrige Bestand der Verbindung unverändert bleibt, so kann dieser Ersatz in verschiedener Weise vor sich gehen. Entweder ersetzen sich die Elemente Verbindungsgewicht für Verbindungsgewicht, so daß die Anzahl dieser letz-

teren unverändert bleibt, oder der Ersatz geschieht statt im Verhältnis 1:1 in anderem Verhältnis, etwa 1:2, 1:3, 2:3 usw. Man sondert nun zunächst die Elemente aus, von denen ein Verbindungsgewicht niemals durch mehrere eines anderen Elementes ersetzt wird, und nennt diese einwertig. Sie haben umgekehrt die Eigenschaft, daß mehrere Verbindungsgewichte von ihnen ein Verbindungsgewicht gewisser anderer Elemente ersetzen können. Nach dieser letzteren Anzahl bestimmt man diese anderen Elemente als mehrwertig, und zwar als sovielwertig, als Verbindungsgewichte einwertiger Elemente nötig sind, um ein Verbindungsgewicht von ihnen zu ersetzen. Es gibt demgemäß zwei-, drei-, vier- usw. wertige Elemente. Die höchste Wertigkeit, welche man bisher angenommen hat, ist acht, doch liegt zunächst kein entscheidender Grund vor, in den nötigenfalls auch noch höher zu gehen.

Die chemischen Verbindungen sind nun in der Regel so zusammengesetzt, daß es möglich ist, die Wertigkeiten der enthaltenen Elemente einander so zuzuordnen, daß jede Wertigkeit oder Valenz betätigt ist. Bei zwei einwertigen Elementen kann dies natürlich nur auf eine Weise geschehen, indem eben die eine Werteinheit oder Valenz des einen mit der einen Valenz des anderen in Beziehung gesetzt oder gegenseitig „gesättigt“ wird. Ebenso kann ein Verbindungsgewicht eines zwei- oder mehrwertigen Elements nur auf eine Weise mit einer entsprechenden An-

zahl von Verbindungsgewichten eines einwertigen Elementes vereinigt werden. Aber falls zwei Verbindungsgewichte eines dreiwertigen Elementes sich mit drei Verbindungsgewichten eines zweiwertigen vereinigen, wobei beiderseits die gleiche Anzahl, nämlich sechs Valenzen in Frage kommen, so kann man bereits drei verschiedene Anordnungen treffen, durch welche die Elemente auf drei verschiedene Arten aneinander gebunden erscheinen. Um dies zu veranschaulichen, bedienen wir uns des allgemein in der Chemie gebräuchlichen Verfahrens, die Anzahl der Valenzen durch eine entsprechende Anzahl von Strichen zu kennzeichnen, die von dem Zeichen des Elements ausgehen. Sei *A* das zweiwertige, und *B* das dreiwertige Element, so erhalten wir folgende Bilder

```
  /A\                /A
 /   \              /       A — A — A
B— A —B    A=B—B    |        \     /
 \   /              \         B = B
  \A/                \A
```

Daß alle Valenzen betätigt oder gesättigt sind, ergibt sich daraus, daß jedes *A* zwei und jedes *B* drei Striche trägt, und daß kein Strich frei endet.

Man erkennt alsbald, daß in dieser Schematisierung gleichfalls eine Theorie der Isomerie enthalten ist, welche mit der oben gegebenen allgemeineren im wesentlichen übereinstimmt, da es auch hier darauf ankommt, welche Elemente in unmittelbarer und welche in mitttelbarer Bindung stehen. In den drei Bildern sind diese Beziehungen jedesmal in bestimmtem Sinne verschieden, und

es entsteht die Frage, ob solchen Verschiedenheiten der Valenzbilder auch die konstitutionellen Verschiedenheiten der chemischen Verbindungen, wie sie sich in der Verschiedenheit ihrer Reaktionen äußern, eine angemessene Darstellung finden.

Die Antwort ist, daß eine solche Darstellung zwar im großen und ganzen möglich ist, daß aber eine nicht geringe Anzahl von Unsicherheiten und Unvollkommenheiten vorkommen. Demgemäß handelt es sich bei diesen Beziehungen mehr um Regeln, die mit nicht seltenen Ausnahmen behaftet sind, als um Naturgesetze, welche ihrer Natur nach Ausnahmen nicht zulassen.

Zunächst ist die Frage zu beantworten, ob der Valenzbegriff in solcher Strenge sich durchführen läßt, daß man jedem Element eine bestimmte Valenz zuweisen kann, vermittels deren alle vorkommenden Verbindungen sich darstellen lassen. Die Antwort ist, daß dies allgemein nicht möglich ist. Zwar besteht für jedes Element eine vorwiegende oder Hauptvalenzzahl, der gemäß die meisten Verbindungen zusammengesetzt sind; fast alle Elemente vermögen aber auch mit einwertigen Elementen Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen zu bilden, wodurch die Betätigung verschiedener Valenzzahlen nachgewiesen wird. Um in einem solchen Falle zu wissen, mi welcher Valenz man eine gegebene Verbindung zu konstruieren hat, sind weitere Daten erforderlich. Diese ergeben sich in vielen Fällen aus der Tat-

sache, daß die Eigenschaften der Verbindungen von der Betätigung der Valenz abhängen, so daß man aus der Messung dieser Eigenschaften die Valenzklasse bestimmen kann, der man die Verbindung einordnet. Verschiedene Eigenschaften ergeben in dieser Beziehung meist die gleiche Einordnung, doch sind auch anscheinende Widersprüche nicht ausgeschlossen. Solche sind als Zeichen dafür aufzufassen, daß die wissenschaftliche oder naturgesetzliche Formulierung der vorliegenden tatsächlichen Mannigfaltigkeit durch die Mannigfaltigkeit des benutzten Schemas (hier des Valenzschemas) noch nicht ausreichend dargestellt wird.

Ferner muß gefragt werden, ob die experimentell gefundenen Isomerieen sich der Zahl und Konstitution nach mit denen decken, welche durch die angedeutete Schematisierung angegeben werden. Daß im allgemeinen die Anzahl der experimentell bekannt gewordenen Isomeriefälle kleiner ist, als die Anzahl der schematisch möglichen, ist von vornherein zu erwarten, da nicht angenommen werden darf, das gegenwärtig bereits die experimentellen Möglichkeiten erschöpft sein werden. Aber umgekehrt haben sich von Zeit zu Zeit Fälle gefunden, wo die experimentellen Isomerieen sich als zahlreicher erwiesen haben, als die theoretisch möglichen. Dann ist die Notwendigkeit eingetreten, eine neue Mannigfaltigkeit (wie z. B. Verschiedenheiten der räumlichen Anordnung) in das Schema aufzunehmen. Gegen-

wärtig scheint auch dies Hilfsmittel in einzelnen Fällen bereits zu versagen.

Alle diese Fragen spielen ihre Hauptrolle bei den Kohlenstoffverbindungen, weil bei diesen die Anzahl und Mannigfaltigkeit der Isomeren bei weitem die größte ist. Für diese sehr große Gruppe von Verbindungen hat sich die auf Grund des Valenzbegriffes entwickelte Systematik und Theorie der Isomeren, die unter dem Namen der Strukturtheorie bekannt ist, in der Tat als ein sehr ausgiebiges Hilfsmittel erwiesen. Dem Kohlenstoff kann dabei im allgemeinen die konstante Valenzahl vier zugeschrieben werden. Eine höhere ist noch nie erforderlich gewesen, dagegen sind Fälle bekannt, in denen die Zahlen zwei und drei eine bessere Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse gestatten.

Einen besonderen Hinweis verdient noch das Verhältnis zwischen der Valenzlehre und dem Molarbegriff. Wie man leicht erkennt, und wie das in den nachfolgenden Bildern anschaulich gemacht ist, kann man zwar die Valenzen eines zweiwertigen Elements nicht mit denen eines dreiwertigen sättigen, wohl aber gelingt eine solche Anordnung bei Polymeren, wie dies nachstehend für den zweifachen Wert des Molargewichts dargestellt ist.

$$A{=}B{-}A{=}B{-}B{=}A$$

Es muß daher weiterhin an die Strukturformeln eine bestimmte Anforderung nach solcher Richtung gestellt werden, und man ist überein-

gekommen, einem jeden Strukturbilde die Molarformel zugrunde zu legen, und für die entsprechende Anzahl von Verbindungsgewichten der Elemente die gegenseitige Sättigung der Valenzen anzunehmen, bezw. zu verlangen. Daher hat die Bestimmung des Molargewichtes eine entscheidende Bedeutung für alle Betrachtungen gewonnen, welche sich auf die Fragen der Strukturchemie, d. h. der Isomerie und Konstitution beziehen.

Elftes Kapitel.

Die Ionen.

Salzlösungen und Ionen. Während die Mehrzahl der Stoffe, welche die Chemie kennt, sich den oben dargelegten Gesetzen gemäß verhalten, also für ihre wissenschaftliche Behandlung keine neuen, grundsätzlichen Annahmen erfordern, gibt es eine große und wichtige Gruppe von Stoffen, bei denen regelmäßige Widersprüche bestehen und zwar handelt es sich nicht um reine Stoffe, sondern um gewisse Lösungen. Es sind namentlich die wässerigen Lösungen der Salze, welche eine Erweiterung der allgemeinen Begriffe erfordern, da bei ihnen die erwähnten Widersprüche am auffälligsten sind und auch am befriedigendsten haben aufgehoben werden können.

Zunächst handelt es sich um die experimentelle Definition des Begriffes „Salz". Ein Salz ist ein Stoff, dessen Lösung sich dem elektrischen Strome gegenüber als ein Leiter zweiter Klasse verhält. Diese Definition hat den Vorzug der Einfachheit und Unzweideutigkeit, dagegen den Nachteil, daß sie auf der Anwendung einer Energieart, der elektrischen beruht, die zwar mit der

chemischen vielfache Beziehungen hat, von ihr aber zweifellos verschieden ist. Eine chemische Definition eines Salzes ist, daß es einen Stoff darstellt, der im ungelösten Zustande die Eigenschaften eines reinen Stoffes hat, im gelösten sich dagegen so verhält, als bestände er aus zwei verschiedenen Stoffen. Beide Definitionen sollen alsbald eingehender erörtert werden.

Hierzu sei erinnert, daß man in der Physik unter einem Leiter zweiter Klasse einen solchen versteht, der an den Aus- und Eintrittsstellen des elektrischen Stromes chemische Reaktionen entstehen läßt, welche der Menge der durchgegangenen Elektrizität proportional sind. Es kann mit anderen Worten der elektrische Strom nicht durch solche Leiter gehen, ohne gleichzeitig sie zu zersetzen und man gewinnt eine sachgemäße Beschreibung der Tatsachen, wenn man annimmt, daß der elektrische Strom nur gleichzeitig mit gewissen Bestandteilen der Lösung, den Ionen, sich bewegen kann, derart, daß die negative Elektrizität mit dem einen, die positive mit dem anderen Bestandteil des Salzes wandert. Den ersteren nennt man das Anion, den zweiten das Kation des Salzes; an den Aus- und Eintrittsstellen des Stromes oder an den Elektroden verläßt der Strom den Leiter oder Elektrolyt, während gleichzeitig jene Bestandteile sich abscheiden. Im einfachsten Falle, wo das Salz aus zwei Elementen besteht, welche im freien Zustande mit dem Lösungsmittel nicht reagieren, also durch dieses

nicht verändert werden können, sieht man diese Elemente an den Elektroden erscheinen, in dem die entsprechenden Elektrizitätsmengen im Stromkreise weiter gehen. Innerhalb des Elektrolyts waren die Elemente noch mit diesen Elektrizitätsmengen verbunden oder behaftet; in diesem Zustande besitzen sie ganz andere Eigenschaften, als im gewöhnlichen Zustande, d. h. nach dem Fortgange der Elektrizitätsmenge. Der Unterschied tritt hervor, wenn diese Elemente an den Elektroden ihre Elektrizitätsmengen abgeben, wo sie dann in der bekannten, gewöhnlichen Form auftreten; es ist also zu schließen, daß sie den anderen Zustand haben, solange und weil sie die Elektrizitätsmengen noch besitzen. Gleichzeitig finden an den Elektroden Wärmewirkungen statt und es entwickeln sich elektromotorische Gegenkräfte, deren Ueberwindung durch den Strom Energie erfordert. Es sind daher mit dem Uebergange der Ionen des Salzes in den gewöhnlichen Zustand Energieänderungen verbunden. Nun nannten wir solche Stoffe, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften und verschiedenen Energieinhalt haben, isomer; die Ionen und die gleich zusammengesetzten Elemente sind somit gleichfalls als isomer aufzufassen. Hierzu kommen die elektrischen Unterschiede zwischen den Ionen und den gewöhnlichen oder neutralen Stoffen; es handelt sich somit um eine noch verwickelte Form der Isomerie, als die früher besprochenen, die man zur Kennzeichnung ihres

wesentlichen Zusammenhanges mit den elektrischen Erscheinungen die elektrische oder vielleicht besser die elektrolytische Isomerie nennen kann.

Das Faradaysche Gesetz. Da sich die Salze im festen Zustande als neutrale, unelektrische Stoffe verhalten, so müssen nach einem bekannten Satze der Elektrik, demzufolge gleichzeitig stets nur gleiche Mengen entgegengesetzter Elektrizitäten entstehen können, auch die mit den beiden Ionen der Salze in Lösung verbundenen Elektrizitätsmengen gleich und entgegengesetzt sein. Vergleicht man solche Mengen verschiedener Salze, in denen gleiche Mengen eines und desselben Ions enthalten sind, so folgt ferner, daß die mit den äquivalenten Mengen der anderen, verschiedenen Ionen verbundenen Elektrizitätsmengen ebenfalls gleich sein müssen. Diesen Vergleich kann man ebenso für die Kationen, wie für die Anionen durchführen. Daraus ergibt sich ganz allgemein, daß äquivalente Mengen verschiedener Ionen gleiche Elektrizitätsmengen enthalten. Nun sind die Anionen einerseits und die Kationen andererseits untereinander dann äquivalent, wenn sie sich mit der gleichen Menge irgend eines Kations, bezw. Anions verbinden können; sie enthalten gleiche Elektrizitätsmengen der Menge wie dem Zeichen nach. Dagegen ist ein Kation einem Anion insofern äquivalent, als es mit diesem gerade ein neutrales Salz bilden kann; sie enthalten gleiche Elektrizitätsmengen, aber von entgegengesetztem Zeichen. Da diese Mengen anderer-

seits durch das Gesetz der Verbindungsgewichte geregelt werden, so kommt man zu dem Schlusse, daß gleiche Elektrizitätsmengen entweder mit je einem Verbindungsgewicht der verschiedenen Ionen verbunden sind, oder mit rationalen Bruchteilen derselben, da nicht immer je ein Verbindungsgewicht eines Elements mit nur einem Verbindungsgewicht eines anderen ein Salz bildet, sondern auch andere Verhältnisse, wie 1:2, 1 : 3, 2 : 3 usw. vorkommen.

Eine besondere Weise, wie sich dies Gesetz betätigt, ist durch die Ausscheidung der Ionen während der Elektrolyse gegeben. Hierbei werden durch den gleichen Strom, d. h. durch die gleiche Elektrizitätsmenge, chemisch äquivalente Mengen der verschiedensten Ionen abgeschieden. Trotz der gleichen Elektrizitätsmenge ist die Arbeit hierbei sehr verschieden, weil die elektrische Energie gleich dem Produkt aus der Elektrizitätsmenge und der Spannung ist; in der Verschiedenheit der letzteren kennzeichnet sich die Verschiedenheit der Arbeitsbeträge, die bei der Umwandlung der Ionen in die elektrisch indifferenten isomeren Stoffe in Betracht kommen.

Das Gesetz, das beim Durchgange der gleichen Elektrizitätsmenge durch beliebige Salzlösungen, oder allgemeiner gesprochen, beliebige Elektrolyte chemisch äquivalente Mengen der Ionen, bezw. ihrer Umwandlungsprodukte abgeschieden werden, ist von Faraday entdeckt worden und heißt demgemäß das Faradaysche Gesetz. Vorher hatte Faraday noch festgestellt, daß die Menge

der abgeschiedenen Stoffe der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional ist, was natürlich eine notwendige Voraussetzung für die Möglichkeit eines solchen Gesetzes bildet.

Die eben gegebene Ableitung des Faradayschen Gesetzes beruht auf der elektrischen Neutralität, die erfahrungsgemäß bei allen gegenseitigen Umsetzungen der Salze bestehen bleibt. Da weiterhin die Messungen gemäß dem Faradayschen Gesetze ergeben haben, daß mit verhältnismäßig kleinen Stoffmengen sehr große Elektrizitätsmengen in den Ionen verbunden sind, so ist der Nachweis, daß bei der Wechselwirkung der Salze keine freie Elektrizität auftritt, ein außerordentlich empfindlicher Nachweis für die ganze quantitative Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes.

Der chemische Ionenbegriff. Oben (S. 516) sind die Salze als Stoffe definiert worden, welche sich für sich wie reine Stoffe verhalten, in Lösungen dagegen die Reaktionen mehrerer Bestandteile zeigen. Diese mehreren Bestandteile sind eben die Ionen, welche soeben durch ihre elektrischen Eigenschaften definiert worden sind.

Haben wir beispielsweise zwei Salze $A_1 B_1$ und $A_1 B_2$, so daß der Bestandteil A_1 bei beiden übereinstimmend ist, der Bestandteil B_1 bezw. B_2 dagegen verschieden, so erweisen sich zunächst die beiden Salze für sich als durchaus verschiedene Stoffe, von denen ein jeder seine besonderen Eigenschaften hat. Löst man die Salze dagegen in Wasser auf, so erweisen sich die Eigenschaf-

ten der Lösungen teilweise als übereinstimmend, teilweise als verschieden. Und zwar stellt sich bei genauerer Untersuchung heraus, daß die Eigenschaften sich als Summen darstellen lassen, von denen ein Glied von dem Bestandteil A_1, das andere von dem Bestandteil B abhängt. Von der Tatsache, dass diese beiden Bestandteile im ursprünglichen Salze vereinigt waren, hängt dagegen im Grenzfalle (bei sehr großer Verdünnung) gar nichts ab. Somit verhalten sich die beiden Lösungen, die aus $A_1 B_1$ und $A_1 B_2$ hergestellt worden sind, übereinstimmend, insofern sie den Bestandteil A_1 enthalten, dagegen als verschieden, insofern es sich um den Anteil B_1, bezw. B_2 handelt.

Diese Verschiedenheiten und Übereinstimmungen machen sich ebenso in den physikalischen wie in den chemischen Eigenschaften geltend. Hat z. B. der Bestandteil B_2 eine bestimmte Farbe, so findet man dieselbe Farbe bei allen verdünnten Salzlösungen wieder, welche den Bestandteil B_2 enthalten, ganz unabhängig davon, welches der Bestandteil A ist. Und selbst wenn A seinerseits gefärbt ist, so ist die Färbung der aus den beiden farbigen Bestandteilen gebildeten Salzlösungen die Summe der beiden einzelnen Färbungen, d. h. jeder der Bestandteile übt seine eigene Absorption auf das Licht aus, unabhängig von den Wirkungen, die der andere Bestandteil hat.

Ebenso findet sich eine bestimmte chemische

Eigenschaft, z. B. die, mit einem gewissen anderen Stoffe einen Niederschlag zu geben, in ganz gleicher Weise bei allen Salzlösungen vor, die einen bestimmten Bestandteil *A* oder *B* übereinstimmend enthalten. Auch die physiologischen und medizinischen Wirkungen der Salze sind in solcher Weise von je einem ihrer Bestandteile abhängig, und wenn jener medizinisch wirksame Bestandteil in dem Salze vorhanden ist, kann der andere beliebig gewählt werden, soweit er nicht selbst eine eigene Wirkung verursacht.

Da sich diese Eigentümlichkeit bei den aus zwei Elementen zusammengesetzten Salzen ebenso findet, wie bei denen, die mehr Bestandteile haben, so läßt sich der gleiche Schluß ziehen, welchen wir bereits wegen des Verhältnisses zwischen Zusammensetzung und elektrolytischer Leitung gezogen haben: daß nämlich diese unabhängigen Wirkungen bei binären Salzen je einem der Elemente zukommen aus denen das Salz besteht. Handelt es sich um verwickeltere Verbindungen, so vergleicht man diese mit solchen binär zusammengesetzten Salzen, mit denen sie einen Bestandteil gemeinsam haben.

Da sich alle Ionen ohne Ausnahme miteinander zu Salzen vereinigen können, so kann man immer solche Salze herstellen, von denen eines der Ionen bekannt ist; hieraus ergibt sich alsbald die Zusammensetzung des anderen Ions, und damit ist grundsätzlich die Frage für Salze von beliebig zusammengesetzter Beschaffenheit als lösbar erwiesen.

Es muss noch gefragt werden, ob die chemische und die elektrische Definition der Salze bei der Anwendung auf die verschiedenen Stoffe zu übereinstimmenden Ergebnissen führen. Die Antwort ist bejahend: Stoffe, welche elektrolytisch leiten, enthalten auch unabhängig reagierende Bestandteile und umgekehrt. Allerdings bestehen auch hier wie in allen derartigen Fällen Uebergänge, wo die Leitfähigkeit sehr klein wird und wo demgemäß auch der unabhängige Anteil des Salzes geringfügig ist. Diese Fälle erfordern eine eingehendere Erörterung, als sie hier angestellt werden kann und sind hier nur erwähnt worden, um der Gefahr einer allzuweit gehenden Schematisierung entgegen zutreten.

Ein-und mehrwertige Ionen. Da die Salze sich gleichfalls den allgemeinen Valenzregeln gemäß verhalten, so können sich mehrwertige Elemente mit einer entsprechenden Anzahl ein-oder minderwertiger zu Salzen verbinden und diese können sich demgemäß zu ein- oder mehrwertigen Ionen spalten. Die Messungen auf Grund des Faradayschen Gesetzes haben ergeben, daß mit einem Verbindungsgewicht eines einwertigen Ions absolute 96540 Einheiten der Elektrizitätsmenge (Coulombs) verbunden sind. Gemäß dem Aequivalenzgesetz sind daher mit jedem Verbindungsgewicht eines n-wertigen Ions $n \times 96540$ Coulombs verbunden. Andererseits sind n-wertige Ionen dadurch gekennzeichnet, daß ein Verbindungsgewicht von ihnen mit n Verbindungsgewichten

einwertiger Ionen sich zu einem Salze verbinden kann.

Diese bestimmte Beziehung zwischen Elektrizitätsmenge und Verbindungsgewicht bewirkt bei den Ionen eine neue Art von Isomerie. Sie besteht darin, daß die Zusammensetzung und das Molargewicht (und, soweit bekannt, auch die Konstitution) der Isomeren übereinstimmt, dagegen die mit einem Mol verbundene Elektrizitätsmenge verschieden sein kann. Bezeichnet man jenen Betrag von 96540 Coulombs der Kürze wegen mit *F*, so kann man diese Isomerie dadurch ausdrücken, daß mit demselben Element (oder Elementenkomplex) verschiedene, ganzzahlige Mengen *F* verbunden sind.

Daneben besteht auch bei Ionen die früher beschriebene Konstitutionsisomerie, die im Gegensatz zu der elektrischen Isomerie meist mit gleicher Wertigkeit des Ions verbunden ist. Solche konstitutionsisomere Ionen sind einfach die Anteile von konstitutionsisomeren Salzen; natürlich kann die Isomerie sowohl bei Kationen wie Anionen vorkommen.

Erfahrungsmäßig sind bei weitem die meisten Ionen ein- und zweiwertig. Dreiwertige und höherwertige Ionen sind zunehmend seltener und treten öfter bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen auf, als bei einfacheren. Bei elementaren Ionen stellt die Zahl vier die Grenze dar, da bereits die Existenz vierwertiger Ionen zweifelhaft ist.

Das Molargewicht der Salze. Die elektrolytisch leitenden Lösungen zeigen auffallende Erscheinungen, wenn man gemäß den S. 426 u. ff. dargelegten Methoden an ihnen das Molargewicht der des enthaltenen Salzes bestimmt. Dieses erweist sich in allen Fällen zu klein. Betrachten wir vorläufig sehr verdünnte Lösungen (solche von größeren Konzentrationen werden später behandelt werden), so zeigen die Salze, die aus zwei einwertigen Ionen bestehen, eine Halbierung des nach der Salzformel zu erwarteten Molargewichtes. Besteht das Salz aus einem zweiwertigen und zwei einwertigen Ionen, so wird ein Drittel des Formelgewichtes beobachtet, und allgemein ein solcher Bruchteil, als er durch die Anzahl der Ionen angegeben wird, in welche das Salz zerfallen kann.

Diese Tatsachen fordern ihrerseits die gleiche Deutung, welche sich auf Grund der elektrischen und der chemischen Eigenschaften der Salzlösungen ergeben hatten, nämlich die Annahme, daß die Ionen als selbständige Stoffe nebeneinander in den Salzlösungen bestehen. Ein Mol eines Salzes mit zwei einwertigen Ionen bildet zwei Mole Ionen und muß deshalb den doppelten osmotischen Druck u. s. w. ausüben. Berechnet man unter Voraussetzung, daß keine Ionenspaltung stattgefunden habe, das Molargewicht, so findet man es demgemäß um die Hälfte zu klein. Allgemein ist der Bruchteil von dem Molargewicht des Salzes zu erwarten, welcher durch die An-

zahl der Mole Ionen gegeben ist, welche aus dem Salze entstehen können, ganz wie es der Versuch ergeben hat.

Diese Tatsachen stehen in vollständiger Uebereinstimmung mit den vorher dargelegten chemischen und elektrischen; geschichtlich haben sie den Hauptgrund für die Auffassung, daß die Salze in ihren leitenden Lösungen der elektrolytischen Spaltung oder Dissoziation unterliegen, durch S. Arrhenius im Jahre 1887 gegeben.

Anwendung des Phasengesetzes. Wir haben auf Grund der eben dargelegten Tatsachen und Verhältnisse somit eine Salzlösung als eine ternäre Lösung im Sinne des Phasengesetzes aufzufassen, auch wenn wir sie aus einem einheitlichen Salze und Wasser, also aus zwei Bestandteilen hergestellt haben. Untersuchen wir sie aber auf ihre Freiheiten, so finden wir, daß sie sich wie eine binäre Lösung verhält. Sie hat nur drei Freiheitsgrade, wenn keine andere Phase als die Flüssigkeit vorhanden ist und entsprechend weniger, wenn mehrere Phasen nebeneinander bestehen.

Bringt man zwei Salze nebeneinander in eine Lösung, so finden wir weitere Verwickelungen. In einzelnen Fällen verhält sich das Gebilde wie eines mit drei Bestandteilen, in anderen wie eines mit vier Bestandteilen, nie aber so, als enthielte es fünf Bestandteile, wie dies der Fall sein müßte, wenn jedes Salz zwei unabhängige Bestandteile in die Lösung gebracht hätte.

Man kann zunächst feststellen, daß die Be-

tätigung mit drei und mit vier Bestandteilen davon abhängt, ob beide Salze ein gleiches Ion enthalten, oder nicht. Ist ersteres der Fall, so machen sich drei Bestandteile geltend, im anderen Falle vier. Die Sache liegt mit anderen Worten so, als wenn neben dem Wasser die Anzahl der verschiedenen Ionen maßgebend wäre, aber eine Freiheit weniger gefunden wird, als sich aus der Anzahl der Ionen und dem Lösungsmittel berechnet.

Dies bedeutet, daß über eine der vorhandenen Freiheiten unter diesen Umständen bereits verfügt worden ist. Man erkennt leicht, daß dies daher rührt, daß die Mengen der verschiedenen Ionen nicht unabhängig voneinander sind. Sie müssen vielmehr so beschaffen sein, daß die Gesamtmenge der Anionen äquivalent der der Kationen ist, indem sonst, falls eine der Ionenarten im Ueberschusse anwesend wäre, eine entsprechende sehr große elektrische Ladung auftreten müßte. Die elektrische Neutralität oder, was gleichbedeutend ist, die chemische Aequivalenz, welche zwischen den Kationen und Anionen bestehen muß, stellt also bereits die Verfügung über eine der möglichen Freiheiten dar, und es ist für die übrigen Veränderungen eine weniger vorhanden.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist es möglich, das Verhalten der Salzlösungen mit dem Phasengesetz in Einklang zu bringen. Man hat daher die Regel: alle verschiedenen Ionenarten sind als unabhängige Bestandteile zu zählen,

und von der so erhaltenen Summe der Freiheiten und Phasen ist Eins abzuziehen.

Insbesondere findet hiernach der Umstand, daß die Lösung eines einzelnen Salzes sich wie die eines einheitlichen Stoffes verhält, seine Erklärung. Denn die Lösung enthält in Gestalt von Lösungsmittel und zwei Ionenarten drei unabhängige Bestandteile, müßte also, wenn eine einzelne Phase vorliegt, $3 + 2 - 1 = 4$ Freiheiten haben, während sie tatsächlich nur drei hat, wie es auch die obige Regel ergibt. Da die tatsächliche Anzahl der Freiheiten mit der übereinstimmt, welche die Lösung eines einheitlichen Stoffes zeigen würde, so lag die ältere Betrachtung sehr nahe, welche in den Salzen, auch wenn sie in Lösung waren, einheitliche Stoffe sah. Ein Unterschied bezüglich des Phasengesetzes tritt erst auf, wenn es sich um die Lösungen mehrerer Salze handelt. Das Vorhandensein dieses Unterschiedes ist ein weiterer Grund, die Ionen als selbständige Bestandteile der Salzlösungen zu betrachten.

Elektrolytische Dissoziation. Die Umwandlung eines Salzes in seine Ionen innerhalb der Lösung oder seine elektrolytische Dissoziation fällt als chemische Reaktion unter die allgemeinen Gesetze derselben; insbesondere geht aus der Tatsache, daß die Salzlösung beim Verdunsten wieder das unveränderte Salz ergibt, mit Sicherheit hervor, daß der Zerfall in die Ionen bei der Ausscheidung wieder rückgängig wird. Dies legt die Frage nahe,

ob innerhalb der Lösung der Zerfall vollständig ist, oder nicht; ob mit anderen Worten ein meßbares Gleichgewicht zwischen dem unveränderten Salze und seinen Ionen besteht.

Die Antwort lautet bejahend. Gerade weil im allgemeinen ein endliches Gleichgewicht solcher Art vorhanden ist, mußten die einfachen Beziehungen, die S. 525 ausgesprochen wurden, auf sehr verdünnte Lösungen beschränkt werden. Denn da bei dem Übergange der Salze in ihre Ionen wegen der Vermehrung der Anzahl der Mole notwendig eine entsprechende Vermehrung des osmotischen Druckes stattfindet, so werden bei zwangsweiser Aenderung des letzteren durch Verdünnung oder Konzentrierung solche Reaktionen auftreten, welche sich dem Zwange widersetzen. Beim Konzentrieren, wo der osmotische Druck zwangsweise erhöht wird, wird daher die Reaktion stattfinden, welche den Druck vermindert; beim Verdünnen die, welche ihn erhöht. Erstere besteht in der Bildung von nichtzersetztem Salz, letztere in der Vervollständigung des Zerfalls. Daher führt die Konzentrierung der Salzlösung schließlich zur Abscheidung des Salzes in fester, nichtdissoziierter Form, während die Verdünnung schließlich zum vollständigen Zerfall in die Ionen führt. Dazwischen bestehen Gleichgewichte, welche dem allgemeinen Massenwirkungsgesetze unterworfen sind.

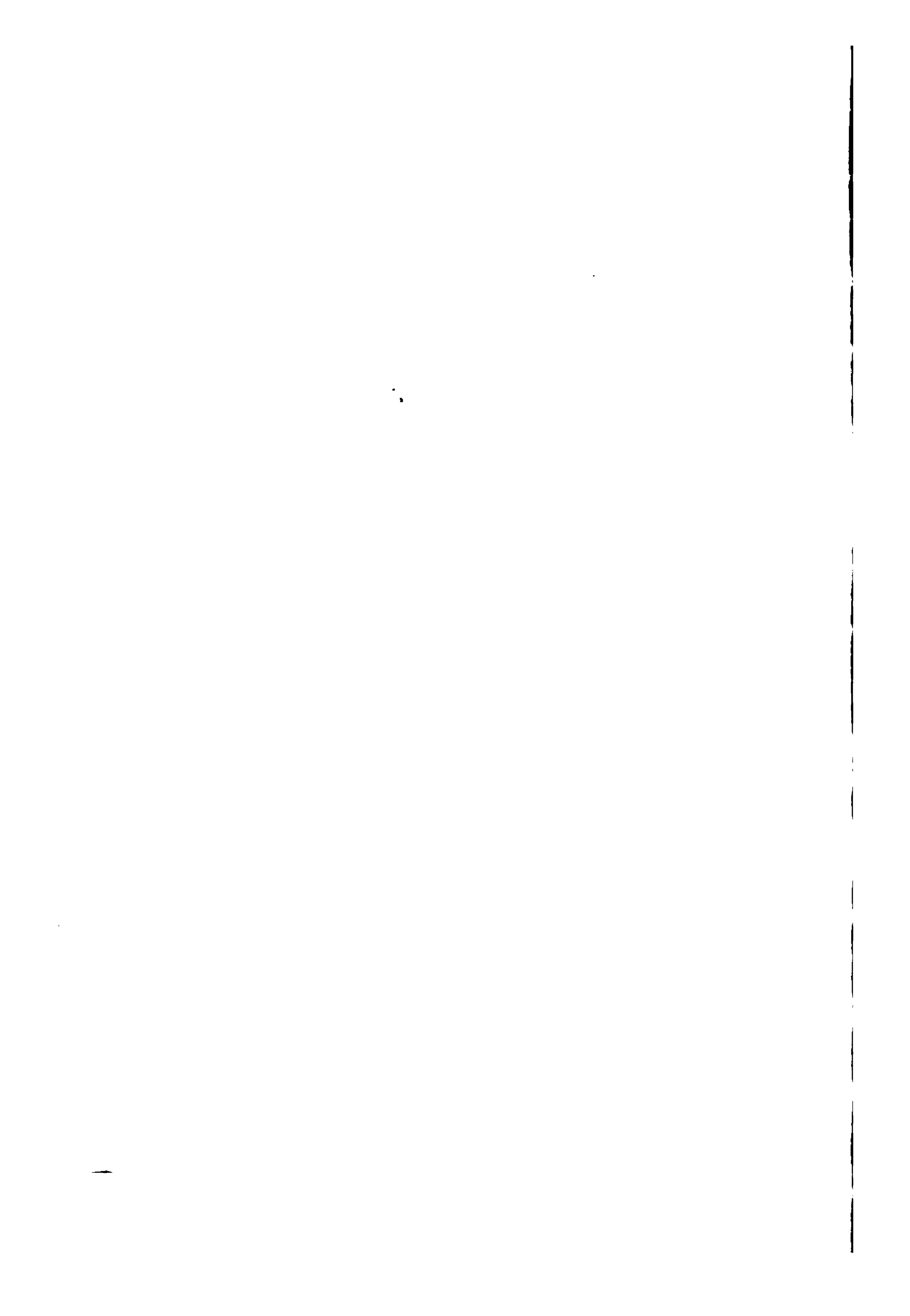
Im einfachsten Falle, wo zwei einwertige Ionen ein Salz bilden, haben wir folgenden Aus-

druck. Sei K das Kation und A das Anion, während S das Salz bedeutet, so gilt die Reaktionsgleichung $K+A=S$. Bedeuten nun k, a, und s die Konzentrationen dieser Stoffe, so gilt die Gleichgewichtsgleichung $a.k/s=C$. Bezieht man die Gleichung auf ein Mol des Salzes und nennt x den Bruchteil des Mols, der in Ionen zerfallen ist, so ist $1-x$ der nicht zerfallene Anteil; v sei das Volum. Dann sind die Konzentrationen $a=x/v$, $k=x/v$ und $s=(1-x)/v$. Setzt man diese in die Gleichgewichtsgleichung, so folgt $x^2/(1-x)v=C$.

Diese Gleichung, welche von W. Ostwald (1888) herrührt, stellt in der Tat das gesamte Verhalten der Elektrolyte qualitativ dar. In Gebieten kleiner und mittlerer Dissoziation gilt sie auch quantitiv sehr genau; im Grenzfalle starker Dissoziation sind teilweise Abweichungen vorhanden, die noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Wenn v sehr groß ist, d. h. bei unbegrenzter Verdünnung, muß sich x zunehmend der Eins und $1-x$ der Null nähern, d. h. der Zerfall wird vollständig. Im übrigen hat die Konstante C bestimmte individuelle Werte für die verschiedenen Elektrolyte oder Salze und zeigt vielfache Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution.

Auch im Falle, daß in der Lösung eine größere Anzahl verschiedener Ionen anwesend sind, behält das Massenwirkungsgesetz sein Anwendbarkeit und es lassen sich eine große Anzahl verschiedenartiger, von den Ionen abhängiger Er-

scheinungen dadurch darstellen. Da indessen grundsätzlich neues hierbei nicht zu Tage tritt, so kann das gegebene einfachste Beispiel als ausreichend zum Verständnis der Verhältnisse angesehen werden.



Sach- und Namen-Register.